

Anotace

Vývoj nových typů bezolovnatých pájek pro vysokoteplotní aplikace a studium jejich charakteristik. Náplní diplomové práce je studium ternárního systému Al – Sn – Zn a dalších typů bezolovnatých pájek a příprava experimentálních slitin. Vzorke slitin byly podrobeny následujícím analýzám: metalografie, měření mikrotvrdosti, DTA, chemické makro- a mikroanalýzy (ICP-AES, OES, EDAX). Experimentální část obsahuje přípravu vzorků bezolovnatých slitin a výsledky jejich analýz.

Klíčová slova

Cín; hliník; zinek; EDX analýza; bezolovnatá pájka; mikrostruktura; DTA analýza; ternární systémy

Abstract

Development of new types of lead - free solders for high - temperature application and study their characteristics. The scope of the thesis is to study the Al – Sn – Zn ternary system, and other types of lead-free solders and the preparation of experimental alloys. Samples of alloys were subjected to the following analysis: metallography, microhardness, DTA, chemical macro-and micro-analysis (ICP-AES, OES, EDAX). The experimental section contains lead-free alloys, sample preparation and results of analyses.

Keywords

Tin; aluminium; zinc; EDX analysis; lead-free solder; microstructure; DTA analysis; ternary systems

Obsah

ÚVOD.....	3
1. Vybrané charakteristiky pájek	4
1.1 Pájecí teplota	4
1.2 Smáčivost a vzlínavost neboli zabíhavost pájky	5
1.3 Cenová dostupnost.....	6
1.3 Jakost pájených spojů a jejich poruchy	6
3. Studium ternárních systémů bezolovnatých pájek	10
3.2 Ternární systém Ag – Sn – Zn.....	16
4. Metodická část.....	33
4.1 Příprava navážky jednotlivých vzorků a ampulí s nimi	34
4.2 Příprava ampulí a vakuování vzorků.....	34
4.3 Tavení vzorků.....	34
4.4 Příprava vzorků k DTA analýze	35
4.5 Příprava vzorků na metalografii	36
4.6 EDAX	36
4.7 Chemická analýza (OES)	36
4.8 Chemická analýza (ICP-AES).....	37
5. Experiment - výsledky.....	38
5.1 Výsledky provedených analýz na vzorcích Al – Sn - Zn	38
5.1.1 Vzorek 1N – 2,5Al, 85Sn, 12,5Zn [at. %] dle navážky.....	38
5.1.2 Vzorek 3N - 4,87 Al, 70,40 Sn, 24,73 Zn [at. %] dle navážky	41
5.1.3 Vzorek 10N – 9,9Al, 69,98Sn, 20,12Zn [at. %] dle navážky.....	45
5.1.4 Vzorek 12N – 7,02Al, 59,97Sn, 33,01Zn [at. %] dle navážky.....	48
5.1.5 Vzorek 16N - 7Al, 50Sn, 43Zn [at. %] dle navážky	50
5.1.6 Vzorek 22N – 20,05Al, 45,15Sn, 34,8Zn [at. %] dle ICP - AES analýzy.....	53
5.1.7 Vzorek 23N – 15,59Al, 43,68Sn, 40,72Zn [at. %] (dle ICP - AES analýzy)....	56

5.1.8	Vzorek 15N – 9,19Al, 38,99Sn, 51,82Zn [at.%] dle navážky.....	58
5.1.9	Vzorek 21N – 22,36Al, 29,18Sn, 48,46Zn [at.%](dle ICP - AES analýzy)....	61
5.1.10	Vzorek 4N – 9,92Al, 10,04Sn, 80,04Zn [at.%] dle navážky.....	63
5.2	Výsledky provedených analýz na vzorcích nových typů slitin	65
5.2.1	Vzorek 31 – 1,2 Bi, 14,8 Mg, 84 Sn [at.%] dle navážky.....	65
5.2.2	Vzorek 32 – 3,3 Mg, 7,7 Sn, 89 Zn [at.%] dle navážky	66
5.2.3	33 – 7,4 Mg, 81,1 Sn, 11,5 Zn [at.%] dle navážky	67
5.2.4	34 – 9,6 Mg, 90,4 Sn, 0 Zn [at.%] dle navážky	68
5.2.5	35 - 3,8 Ag, 96,2 Sn, 0 Sb [at.%] dle navážky	69
5.2.6	36 – 4Ag, 7,1Sb, 88,9 Sn [at.%] dle navážky.....	70
Obr. 101	Mikrostruktura vzorku 36.....	70
5.2.7	Vzorek 37 – 4 Ag, 94,4 Sn, 1,6 Zn [at.%] dle navážky.....	71
5.2.8	Vzorek 38 – 2,8 Ag, 94,7 Sn, 2,5 Zn [at.%] dle navážky.....	72
5.2.9	Vzorek 39 – 5,4 Ag, 92,4 Sn, 2,2 Zn [at.%] dle navážky.....	73
5.2.10	Vzorek 40 – 4 Ag, 92,4 Sn, 3,6 Zn [at.%] dle navážky.....	74
5.2.11	Vzorek 41 – 4,9 Ag, 1,7 Cu, 93,4 Sn[at.%] dle navážky	75
5.2.12	Vzorek 42 – 4,7 Ag, 94,8 Bi, 0,5 Cu [at.%] dle navážky	76
5.2.13	Vzorek 43 – 1,6 Ag, 2,2 Al, 96,2 Sn [at.%] dle navážky	77
5.2.14	Vzorek 44 – 3,3 Ag, 0,9 Al, 95,8 Sn [at.%] dle navážky	78
5.2.15	Vzorek 45 – 0,3 Cu, 93,5 Sn, 6,2 Zn[at.%] dle navážky	79
5.2.16	Vzorek 46 – 10 Cu, 85 Sn, 5 Zn[at.%] dle navážky	80
5.2.17	Vzorek 47 – 1,8 Cu, 7,4 Sb, 90,8 Sn [at.%] dle navážky	81
5.2.18	Vzorek 48 – 3,7 Cu, 20,2 Sb, 76,1 Sn [at.%] dle navážky	82
Tab. 71	OES, ICP-AES analýzy vzorku 48.....	82
Obr. 130	Mikrostruktura vzorku 48.....	82
5.2.19	Vzorek 49 – 5,2 In, 1,2 Cu, 93,6 Sn [at.%] dle navážky	83
5.2.20	Vzorek 50 - 0,22 Al, 9 Mg, 90,1 Sn [at.%] dle navážky	84
6.	Zhodnocení výsledků a závěr	85

ÚVOD

Jsou to již tři roky, co se musí výrobci elektroniky vypořádávat se směrnicí Evropské unie RoHS o zákazu použití škodlivých látek, hlavně olova. Den 1.7. 2006 ale neznamena definitivní konec používání olovnatých pájek. V důležitých odvětvích jako je letecký, lékařský a vojenský průmysl byly uděleny výjimky z důvodu, že v době vydání směrnice ještě nebyla adekvátně nahrazena pájka olovnatá. Ta totiž představovala technologickou špičku díky svým mechanickým vlastnostem a nízké teplotě tání. Už nějakou dobu vědci celého světa hledají nové bezolovnaté slitiny, které by se mohly svými vlastnostmi co nejvíce blížit pájce olovnaté.

Běžná olověná pájka Sn63Pb37 má teplotu tání 183°C. Nové slitiny jako například Sn96Ag4 mají teplotu tání cca o 40°C vyšší. Je tedy potřeba větší teploty k roztavení pájky, čímž se zvyšuje také spotřeba elektrické energie, která je nutná k vytvoření teploty. V dnešní době, kdy se snažíme o co nejmenší zatěžování životního prostředí, je každé omezení spotřeby elektrické energie správnou cestou.

Vlastnosti mnohých binárních slitin již byly prozkoumány, ovšem žádná se nemohla rovnat olovnaté pájce. Dnes je proto výzkum směřován k systémům ternárním, případně kvaternárním. Protože pájka tvoří 75 % pájeného spoje, je důležité se jejímu výběru věnovat detailně.

Cílem práce je experimentální příprava slitin na bázi Al - Sn – Zn a dalších 20 typů vzorků bezolovnatých pájek, komplexní studium charakteristik vzorků (metalografie, mikrotvrdost, DTA, chemické makro- a mikroanalýzy).

Diplomová práce byla vykonána na katedře neželezných kovů, rafinace a recyklace VŠB TU – Ostrava.

Diplomová práce byla řešena v rámci mezinárodního projektu COST Action MP0602 s názvem „Advanced Solder Materials for High-Temperature Application” jako dílčí etapa projektu OC08032 řešeného na Fakultě metalurgie a materiálového inženýrství VŠB – TU Ostrava s názvem „Teoretické a experimentální studium fázových rovnováh materiálů pájek pro vysokoteplotní aplikace“, kterou garantuje Prof. Ing. Jaromír Drápala, CSc.

1. Vybrané charakteristiky pájek

Tato kapitola se věnuje požadavkům člověka na vlastnosti bezolovnaté pájky. Toxicita olova, složky po dlouhá léta nepoužívanější pájky Pb - Sn je důvodem, proč se celý svět zabývá vývojem nové slitiny, která by byla schopna plnohodnotně zastoupit pájku olovnatou. Elektrotechnický průmysl byl největším spotřebitelem pájky s olovnatou složkou, tato pájka tvořila technologickou špičku v technice spojování materiálů pájením.

Olovo je zastoupeno v olovnaté pájce 40 % měrou a elektronický odpad se kvůli jeho obtížné recyklaci ukládá na skládky komunálního odpadu, kde dochází k rozpouštění olova z pájecích slitin do kyselé vody, která vzniká následkem kyselých dešťů [1].

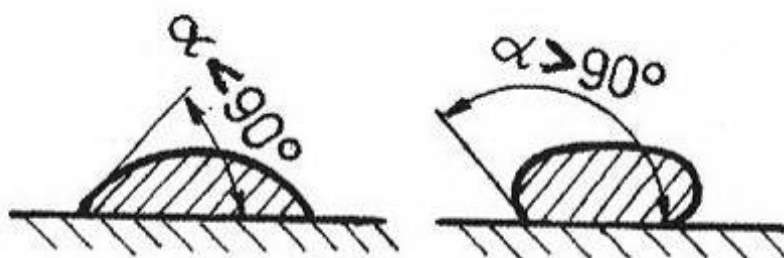
Všechny tři vzniklé soli kyselin jsou ve vodě rozpustné, zejména rozpustnost nitridu olovnatého je extrémní – v litru vody se při teplotě 20°C rozpustí až 565 g nitridu olovnatého. Elektrotechnický odpad uložený na skládkách se tak může stát zdrojem znečištění pitné spodní vody olovem [1].

1.1 Pájecí teplota

Pájecí teplotou se nazývá teplota pájených součástí, při které roztavená pájka dosáhne požadovanou smáčivost, roztékavost a vzlínavost. Právě pro toto je pájecí teplota po nezávadnosti vůči životnímu prostředí řazena jako druhá nejdůležitější vlastnost. Pro kapilární pájení se pájecí teplota volí 20 až 100°C nad teplotou likvidu použité pájky. Teplota tavení pájky je zásadní vlastností pro pájení, které je metalurgický proces při výrobě nerozebíratelného spojení pomocí roztavené pájky. Spojované plochy nejsou natavené, ale pouze smáčeny pájkou. Pájka musí mít teplotu tavení nižší než pájené materiály. Proces přetavení bezolovnaté pájky probíhá při vyšších teplotách a v mnohem užším rozsahu teplot. Cíno-olověné pájky tají při 183°C a plně tekutého stavu dosahují při 205-215°C. Teplotní rozsah procesu je cca 40°C. Bezolovnaté pájky tají při 215-220°C a plně tekuté jsou při 225-235°C. Teplotní rozsah se tedy zúžil na 10-15°C [1].

1.2 Smáčivost a vzlínavost neboli zabíhavost pájky

Smáčivost je schopnost roztavené pájky vytvořit za určitých podmínek (vhodné tavidlo, teplota, čas) na povrchu základního materiálu souvislý lnoucí povlak, který má úhel smáčení α (viz obr. 1) menší než 90° . Úhel smáčení závisí na druhu základního materiálu, na pájce a tavidle.



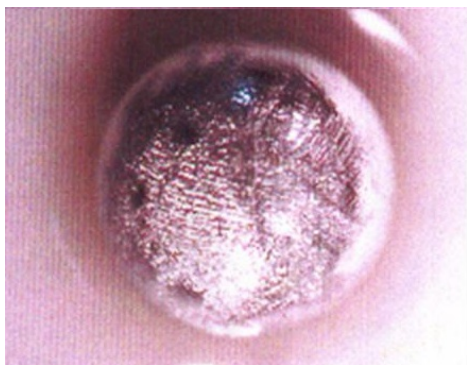
a) Dobrá smáčivost

b) špatná smáčivost

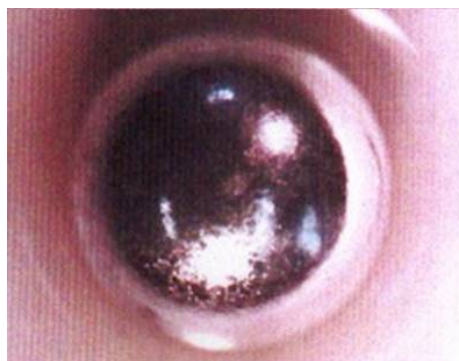
Obr. 1. Smáčivost pájky [2]

Vzlínavost

Pájka musí vyplnit spáry působením kapilárních sil v negativním smyslu ke gravitaci. Pro dobrou tekutost a vzlínavost pájky potřebujeme teplotu pájení kolem 235°C , což mnohé z bezolovnatých slitin nesplňují.



Obr. 2. Sn98,5 Ag3 Cu0,7 pájka [3]



Obr. 3. Sn63 Pb pájka [3]

1.3 Cenová dostupnost

Cena bezolovnaté pájky hraje ve vývoji nových typů velkou ne-li největší roli. Při dnešní ceně kovů, je třeba si důkladně rozmyslet, který z kovů bude tvořit základní stavební díl nové slitiny pájky. Pro výrobce elektronických zařízení, kteří jsou největšími spotřebiteli pájek, jsou zásadními parametry cena pájky a jakost spojů pájkou vytvořených.

1.3 Jakost pájených spojů a jejich poruchy

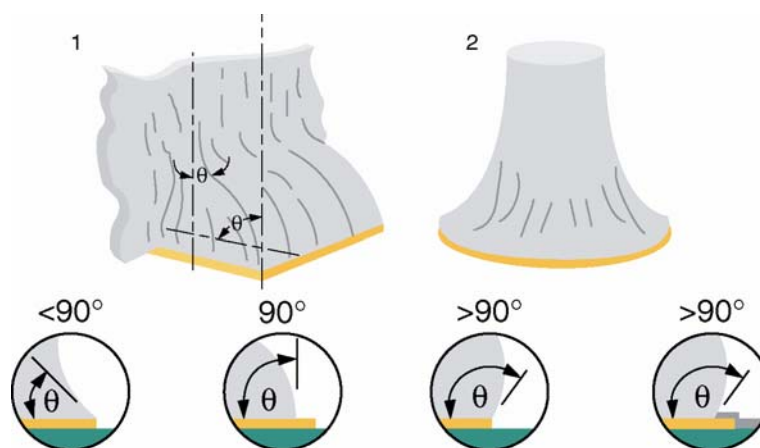
Proces přetavení bezolovnaté pájky probíhá při vyšších teplotách a v mnohem užším rozsahu teplot. Teplotní rozsah u bezolovnaté pájky je menší nežli je tomu u pájky olovnaté. Olovnatá pájka má rozsah 40 °C, zatímco bezolovnatá 10 – 15 °C.

Mezi poruchy pájených spojů, které vzniknou bezprostředně po pájení patří především:

- pájecí kovové plochy bez pájky (nebyla nanesena),
- kuličky pájky (na spoji a v jeho okolí),
- rozstřík pájky (do stran),
- pájkové můstky (zkraty),
- díry a krátery v pájce,
- pájkové špičky (do vrch nebo do stran),
- nesmočené pájecí plochy a vývody (studený spoj).

Některé z těchto poruch sice nejsou podle normy IPC-A-610C považovány za chybu, ale pro zajištění jakosti elektronických systémů je vhodné tyto sledovat a eliminovat jejich příčinu: rozstřík pájky, pájkové krátery a pod.). Pájené spoje žádoucí jakosti by také měly mít hladký, saténově lesklý až blýskavý povrch. U bezolovnatých a některých vysokoteplotních pájek tento požadavek nelze splnit v takové míře jako např. u pájky SnPbAg. Především u bezolovnatých pájek je povrch spíše matný až šedý (obr. 4.). Dle už výše zmíněné normy se však tyto spoje hodnotí jako vyhovující

[4].

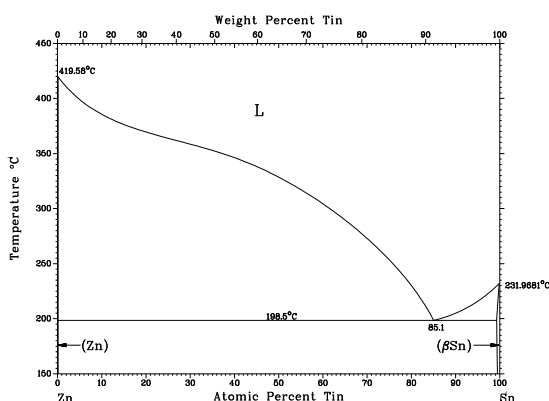


Obr. 4. Jakost spoje [4]

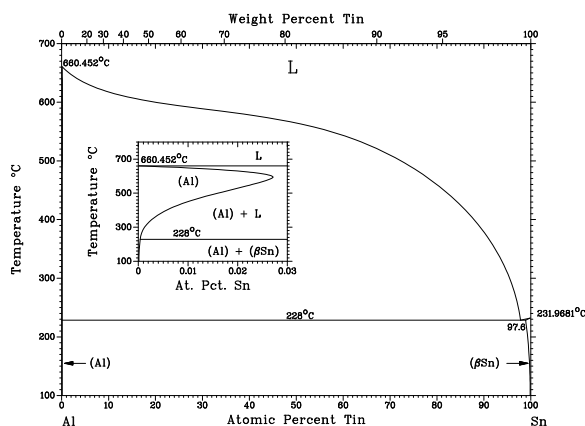
2. STUDIUM BINÁRNÍCH SYSTÉMŮ Zn – Sn, Al – Zn, Al – Sn

2.1 Binární diagram Zn – Sn

Základním prvkem bezolovnatých pájek je cín, zejména pro jeho (v porovnání s ostatními kovy) relativně nízkou teplotu tání. Z toho důvodu byl vybrán jako jeden z několika možných systémů binární diagram Sn – Zn. Diagram daného systému je znázorněn na obrázku 5. Tento jednoduchý diagram obsahuje pouze jednu eutektickou reakci bez vzniku intermediárních fází. Tato reakce probíhá při teplotě 198,5°C ve slitině o složení 85,1 at.% Sn. Mezní rozpustnost zinku v tetragonálním Sn odpovídá při této teplotě 0,6 at.% Zn, zatímco na druhé straně je maximální rozpustnost cínu v hexagonálním (HTU) zinku pouze 0,039 at.% Sn. Proto bude ve slitinách možno očekávat dvoufázovou oblast složenou z primárně vyloučených krystalů prakticky čistého zinku pro podeutektické slitiny Sn – Zn nebo cínu pro slitiny obsahující více než 85 at.% Sn. Dále se bude nutně ve struktuře vyskytovat eutektikum různé morfologie podle podmínek krystalizace.



Obr. 5 Binární diagram Sn – Zn [5]

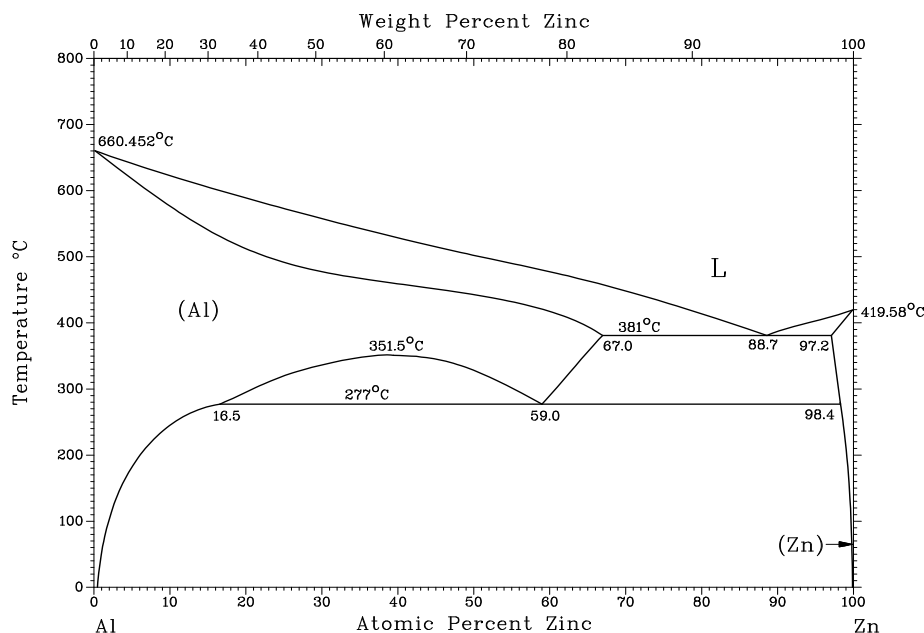


Obr. 6 Rovnovážný binární diagram systému Al – Sn a detail oblasti s výskytem retrográdní rozpustnosti Sn v (Al) dle Dorwarda [5]

2.2 Binární diagram Al – Sn

Druhým studovaným binárním systémem je systém Al – Sn. Teplota tání hliníku je sice podstatně větší nežli teplota tání cínu, ale to nebrání v tom, aby byla možnost jako bezolovnatou pájku použít tuto slitinu. Na obr. 6 je prezentován rovnovážný binární diagram systému hliník – cín [5]. Al – Sn je jednoduchý eutektický systém se značně omezenou

rozpustností v oblastech tuhých roztoků KPC (Al) i tetragonálního (Sn). Teplota eutektické reakce je 228°C. Rozpustnost Sn v tuhém roztoku (Al) má retrográdní charakter s maximem přibližně 0,026 at.% Sn při teplotě $625 \pm 20^\circ\text{C}$.



Obr. 7 Rovnovážný binární diagram systému Al – Zn [5]

2.3 Binární diagram Al - Zn

Třetím studovaným binárním systémem je systém Al – Zn. Binární slitiny Al – Zn byly mezi prvními průmyslově vyráběnými slitinami hliníku, poskytující elektrolytickou ochranu před korozi. Rovnovážný fázový diagram Al – Zn [6] (viz obr. 7) představuje eutektický systém zahrnující dále eutektoidní reakci a existenci oblasti nemísitelnosti v pevné fázi (α Al). Eutektická reakce probíhá při 381°C blízko straně Zn (eutektický bod má 88.7 at.% Zn). KPC tuhý roztok (Al) má rozšířenou oblast homogenity, přerušenu při teplotě 351.5°C a obsahu 39.5 at.% Zn. Mezi touto teplotou a teplotou eutektoidní reakce 277°C dochází k rozpadu (α Al) na dva tvrdé roztoky: (Al)['] s nižším obsahem Zn a (Al)^{''} s vysokým obsahem zinku (až 59 at.%). Během solidifikace slitin Al – Zn nastávají velké změny ve složení krystalů (~35 at.%) v poměrně úzkém rozsahu teplot. Slitiny v rozsahu složení 30 až 50 at.% Zn jsou zvláště odolné k homogenizačnímu zpracování. Rozpustnost Zn v (α Al) se zvyšuje z 2.2 at.% při 110°C na 16.5 at.% při eutektoidní teplotě. Nad teplotou 277°C rozpustnost zinku vzrůstá z 59 ± 1 at.% Zn při 277°C na 67 ± 1 at.% Zn při eutektické teplotě. Maximum rozpustnosti Al v (Zn) je 2.8 ± 0.2 at.% Al při eutektické teplotě a s klesající teplotou se zmenšuje na 1.6 at.% Al při 277°C a na 0.07 at.% Al při 20°C.

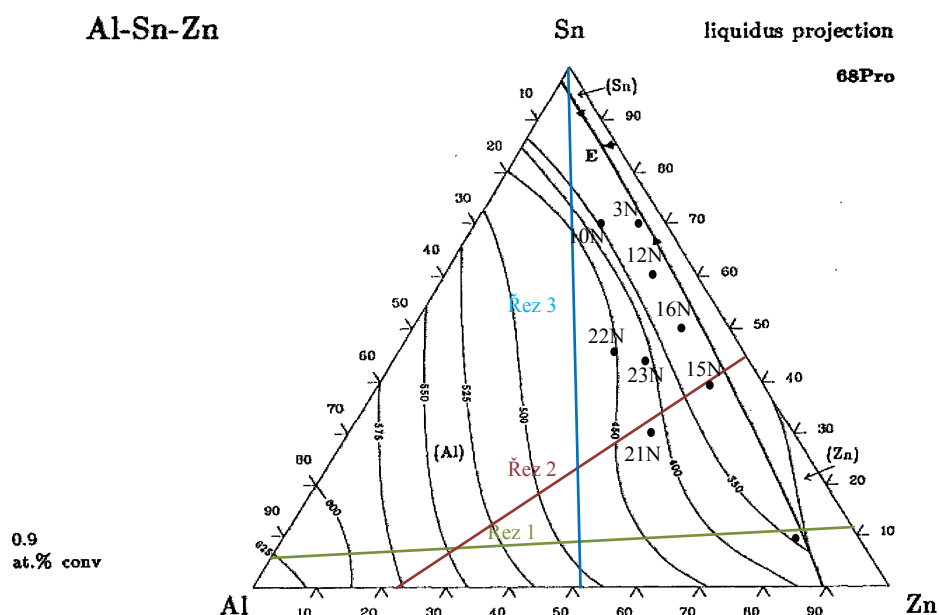
3. Studium ternárních systémů bezolovnatých pájek

Jelikož většina vhodných binárních kandidátů slitin bezolovnatých pájek je již dokonale prozkoumána, jsme nuceni přejít na vyšší úroveň slitin, a to slitin ternárních. K sestrojení ternárních diagramu a jejich popisu je zapotřebí už větší a hlubší vědomosti, než tomu bylo u slitin binárních.

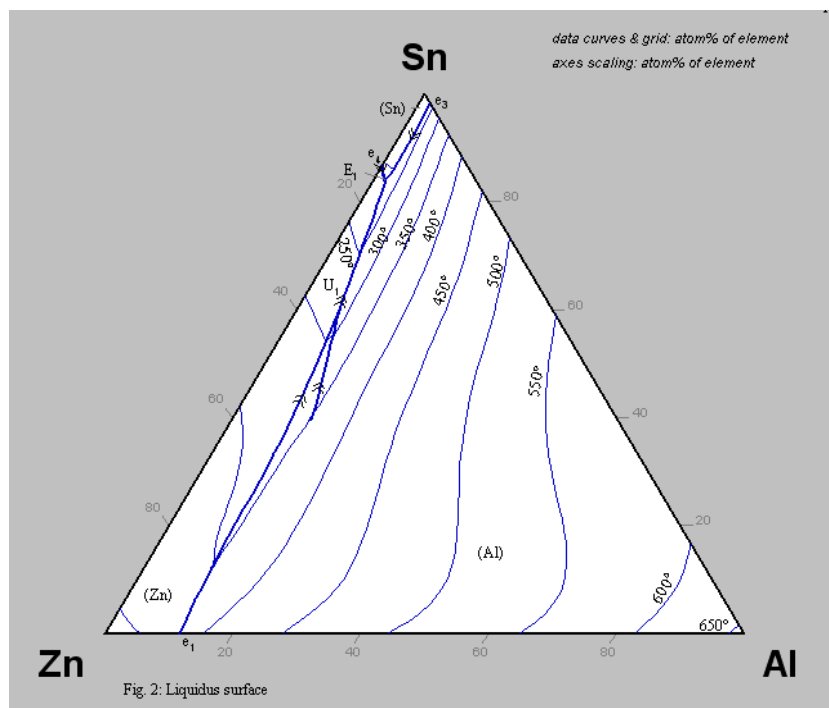
3.1 Ternární systém Al – Sn – Zn

Pro základní zkoumání ternárních bezolovnatých slitin v experimentální části mé diplomové práce jsem zvolil ternární systém Al – Sn – Zn. Cín je užíván pro zvýšení tekutosti slévarenských kovů, rovněž je volen pro slitinu bezolovnaté pájky z důvodu snížení teploty tání. Proto byl cín zvolen jako stěžejní prvek pájky. Slitiny Sn – Zn se užívají jako pájky pro hliník [10]. Teplota ternárního eutektika o složení 2,4 at.% Al, 12,9 at.% Zn a 84,7 at.% Sn je 197,3°C, tedy nepatrně nižší než u binárního systému Sn – Zn.

Hliník rozpouští až 5,59 at.% Zn při eutektické reakci. Na obr. 8 je zobrazena pomocí izoterm plocha likvidu. Mechanické vlastnosti jsou silně závislé na obsahu Zn; přídavek cínu pouze mírně zjemní strukturu slitiny.



Obr. 8. Projekce likvidu v systému Al – Sn – Zn s vyznačenými slitinami pro polytermické řezy [6]



Obr. 9 Izotermy povrchu plochy likvidu v systému Al – Sn - Zn [7]

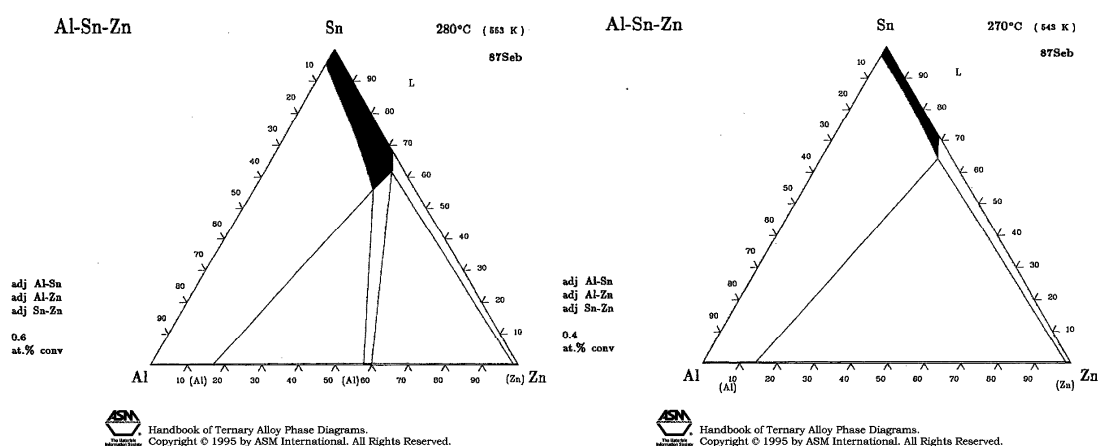
Na obr. 8 jsou vyznačeny mé slitiny spolu s polytermickými řezy a projekcí likvidu. Obr. 9 obsahuje rovněž projekci likvidu, ovšem jsou zde vyznačeny dva body U a E, v nichž probíhající reakce je možno vidět v tab. 1. Eutektická teplota byla různými autory stanovena trochu jinak, ovšem rozptýl nebyl velký, jelikož rozsah teploty byl od 196 do 198°C.

Tab. 1 Významné reakce v systému Al - Sn - Zn a složení fází [7]

Bod: Reakce	t [°C]	Složení [at.%]		
U: L + (Al) ^ε ⇌ (Al) ^{εε} + (Zn) Unvariantní reakce		[Al]	[Sn]	[Zn]
	L 277,8	6,45	61,76	31,79
	(Al) ^ε	85,82	0,01	14,07
	(Al) ^{εε}	41,01	0,02	58,97
	(Zn)	1,63	0,13	98,24
E: L ⇌ (Al) + (Zn) + (Sn) Ternární eutektická reakce	L 197,3	3,1	86,2	10,7
	(Al)	94,41	0	5,59
	(Zn)	0,60	0,05	99,35
	(Sn)	0,65	98,74	0,61
	L 196	3,1	10,7	86.62
	L 196	5,7	16,6	77,7
	L 197.3	2.4	12.9	84.7
L 198	2.5	15	82.5	

[illegible]

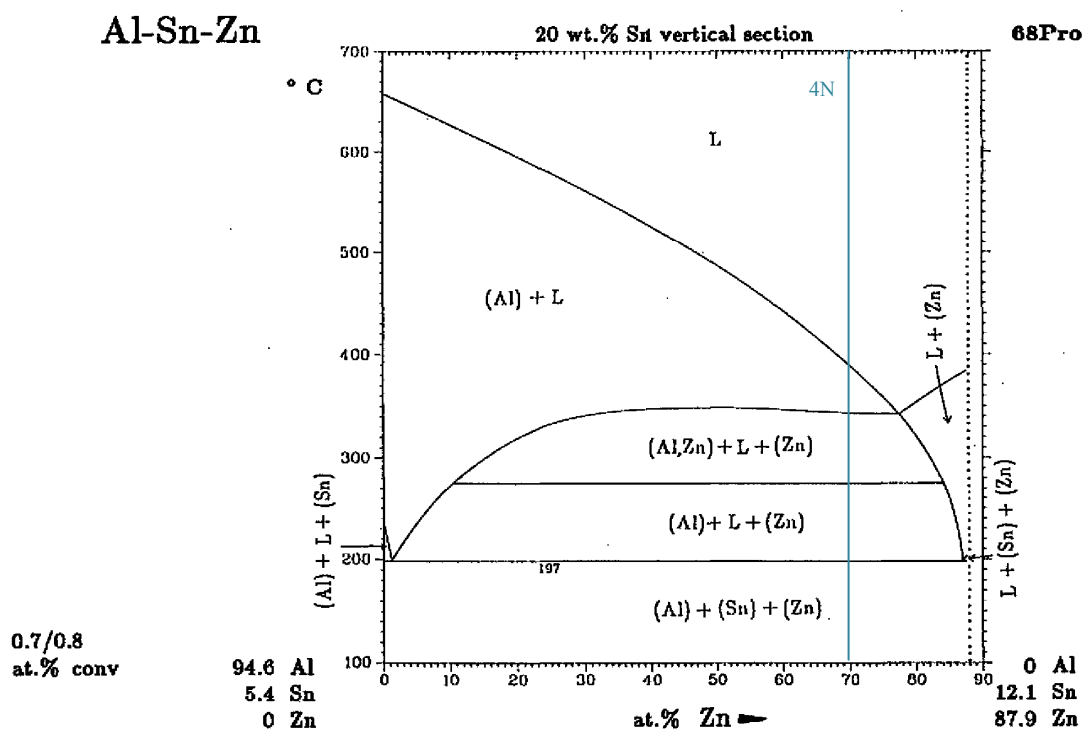
Obr. 10 Izotermický řez v systému Al – Sn – Zn při 290°C [6]



Obr. 11 Izotermický řez systémem při 280°C [6] Obr. 12 Izotermický řez při 270 °C [6]

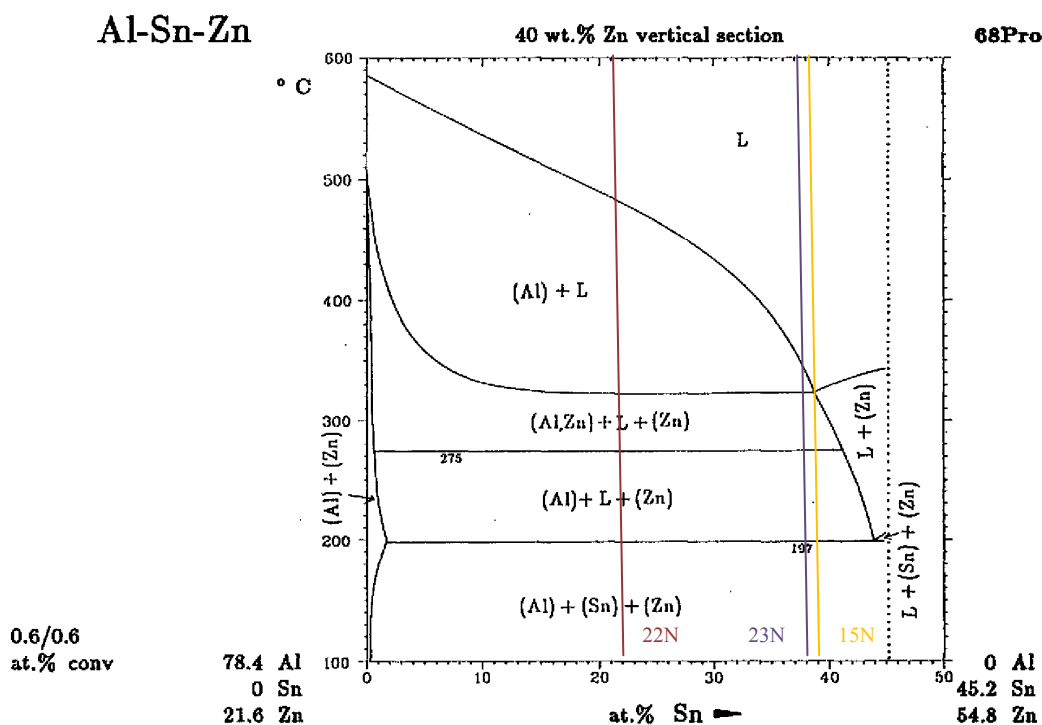
Na obr. 10 se nachází izotermický řez systémem pro teplotu 290°C. Likvidus je zde vidět v pravém horním rohu v blízkosti vrcholu, kde se nachází oblast Sn, neboť cín má

teplotu tání 232°C . Na binární straně trojúhelníku Al – Sn se téměř po celé délce vyskytuje likvidus společně s fází (Al) $^{\epsilon}$. Na binární straně Sn – Zn se zhruba v 65 at.% Sn nachází likvidus, ovšem za touto hranicí vzniká dvoufázová oblast likvidu a (Zn), která zasahuje až do bodu Zn, tudíž do 100 % Zn. Třetí a zároveň poslední strana koncentračního trojúhelníku je binárním systémem Al – Zn. Jestliže začnu popisovat tuto stranu ze strany od 100 at.% Al, bude to vypadat následovně: od bodu s 100 at. % Al do 80 at.% Al se nachází úzká oblast s (Al) $^{\epsilon}$ fází. V oblasti binární strany mezi 80 a 42 at.% Al je možné shlédnout dvě fáze, a to (Al) $^{\epsilon}$ a (Al) $^{\delta}$. Úzká část binární strany koncentračního trojúhelníku od 42 do 40 at.% Al se vyznačuje jedinou fází (Al) $^{\delta}$, která taktéž zasahuje hlouběji do prostoru ternárního diagramu a která obsahuje i cín. Od 40 až do 2 at.% Al se nachází dvoufázová oblast Zn + (Al) $^{\delta}$. Uvnitř koncentračního trojúhelníku mezi třemi dvoufázovými oblastmi se vyskytuje ternární oblast (Al) $^{\epsilon}$ + (Al) $^{\delta}$ + L a dále v blízkosti vrcholu trojúhelníku se Zn existuje ternární oblast (Zn) + (Al) $^{\delta}$ + L.



Obr. 13 Polytermický řez č. 1 systémem Al – Sn – Zn [7] s vyznačenými slitinami 4N a 21N

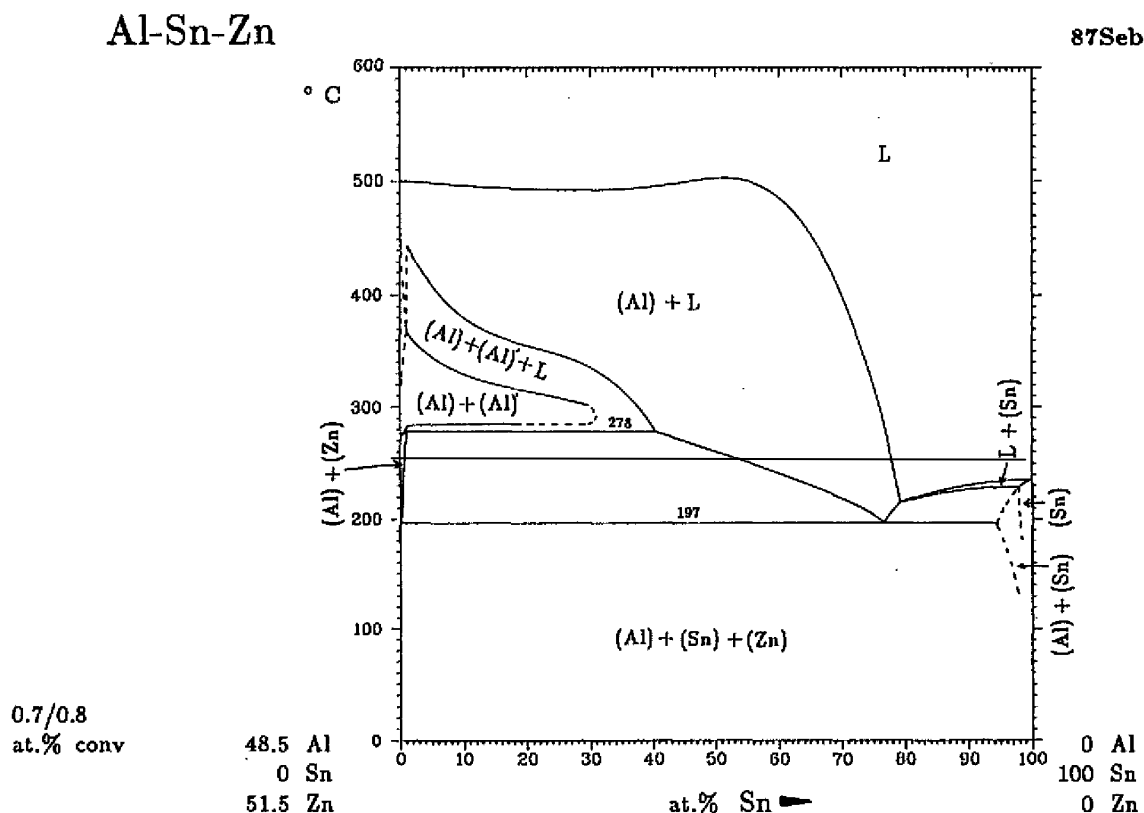
Na obr. 13 lze vidět polytermický řez 1, který začíná v binárním systému Al – Sn od 5,4 at.% Sn a končí v binárním systému Sn – Zn při 12,1 at.% Sn (viz obr. 8). Mne bude zajímat hlavně pravá část polytermického řezu 1, kde se nachází složení mých experimentálních vzorků. U slitiny 4N začíná při teplotě 353°C krystalizovat z taveniny tuhý roztok zinku (Zn), který při teplotě 323°C přechází v tři fáze, protože dále krystalizuje tuhý roztok hliníku s zinkem (Al, Zn). Za teploty 197°C se již vytrácí tavenina jako taková a třífázová oblast se skládá už jen z tuhých roztoků jednotlivých kovů hliníku (Al), zinku (Zn) a cínu (Sn).



Obr. 14 Polytermický řez 2 systémem Al – Sn – Zn [7] se slitinami 15N, 22N a 23N

Obr. 14 popisuje polytermický řez 2, který začíná v binárním systému Al – Zn při 21,6 at.% Zn a končí při obsahu Zn 54,8 at.% v binárním systému Sn – Zn. Slitiny 15N a 22N jsou si svým složením blízké. Slitina 15N začíná krystalizovat při teplotě 328°C, za této teploty vznikají tuhé roztoky hliníku s zinkem (Al, Zn) a zinku (Zn). Za teploty 275°C se již tuhý roztok hliníku s zinkem rozděluje na dva tuhé roztoky hliníku (Al) a zinku (Zn). Pod teplotou 197°C se už nachází 3 tuhé roztoky hliníku (Al), cínu (Sn) a zinku (Zn). Slitina 22N začíná krystalizovat při teplotě 330°C, kdy začíná krystalizace tuhého roztoku zinku (Zn). S teplotou 309°C startuje krystalizace tuhého roztoku hliníku s zinkem (Al, Zn) a tuhého roztoku pouze

zinku (Zn). Další proces krystalizace je analogický jako u slitiny 15N. Slitina 23N je zcela mimo složení předchozích dvou, začíná krystalizovat při teplotě 495°C, kde se objevují tuhé roztoky hliníku (Al). Pod teplotou 325°C začíná krystalizovat tuhý roztok hliníku s zinkem (Al, Zn) a také tuhý roztok zinku (Zn). Za teploty 275°C vznikají už dva tuhé roztoky hliníku (Al) a zinku (Zn). Teplotou 197°C končí krystalizace slitiny a pod touto teplotou se objevují 3 tuhé roztoky jednotlivých kovů hliníku (Al), cínu (Sn) a zinku (Zn).

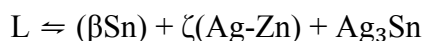


Obr. 15 Polytermický řez 3 v ternárním systému Al – Sn – Zn [7]

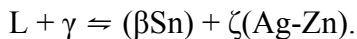
Poslední polytermický řez se nachází na obr. 15. Tento řez, který je také vyznačen na obr. 8 stejně jako i řezy předchozí, je veden z oblasti binárního diagramu Al – Zn pro koncentraci Al je od 48,5 at.% Al až do 100 at.% Sn. Oblast mého zájmu se vyskytuje na pravé straně obrázku 15, jelikož je to oblast s nízkou koncentrací hliníku a zinku. V těchto místech až do teploty 220°C zasahuje oblast taveniny až k tzv. eutektické „brázdě“ (anglicky „eutectic valley“). Tuhý roztok cínu (Sn) spolu s taveninou koexistují pouze v úzkém intervalu teplot. Při dalším poklesu teplot se začne vylučovat (Al) a pod teplotou 197°C se už existují tři tuhé roztoky jednotlivých kovů, hliníku (Al), cínu (Sn) a zinku (Zn).

3.2 Ternární systém Ag – Sn – Zn

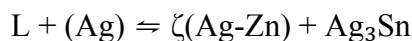
Dalším zkoumaným systémem je ternární systém Ag – Sn – Zn. V systému nebyly pozorovány žádné ternární fáze. Tento systém byl použit na přípravu 4 vzorků, konkrétně se jedná o vzorky s čísly 37 – 40 (viz experimentální část). Jednotlivé slitiny jsou vyznačeny na obr. 13, probíhající reakce v daném diagramu je možno vyčíst z tab. 2 spolu se složením likvidu. Slitiny 37 a 38 se nacházejí v horní oblasti diagramu, kde se vyskytuje fáze (β Sn), zatímco vzorky 39 i 40 leží v blízkosti oblasti ζ (Ag-Zn). Složení vzorku 37 je blízké bodu E_1 , což při teplotě 216,4°C odpovídá reakci:



Vzorek 38 je složením blízký bod U_7 . Dle tab. 2 probíhá v bodě U_7 při teplotě 217,7°C reakce:

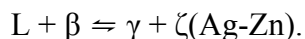


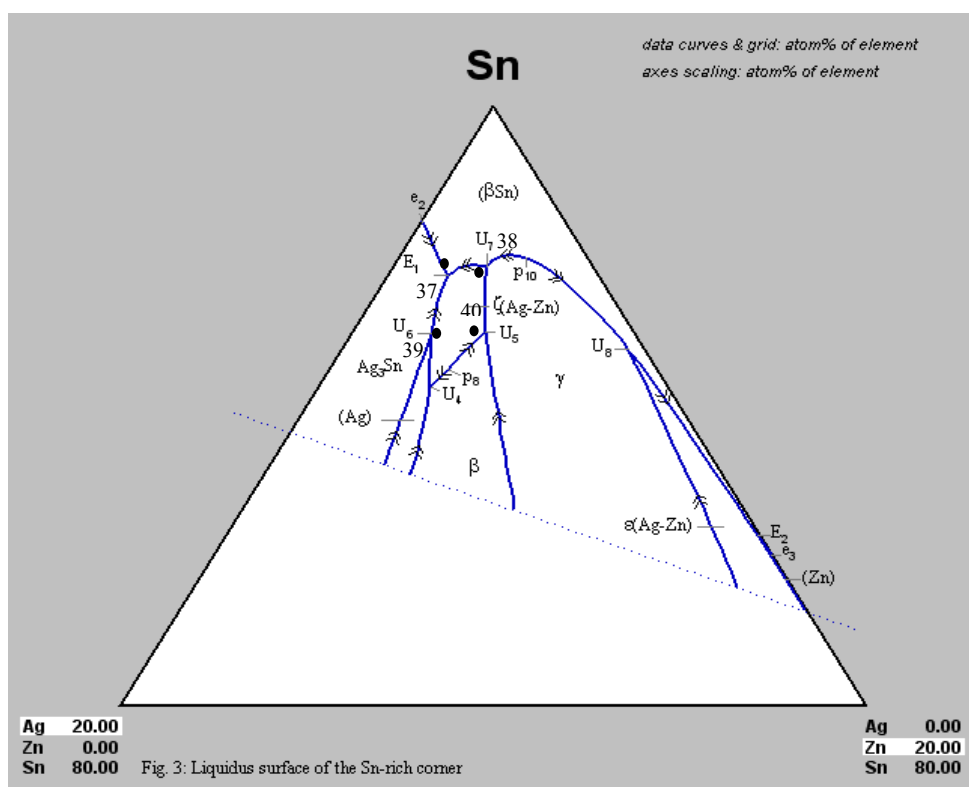
Vzorek 39 se nachází svým složením nedaleko bodu U_6 , který odpovídá reakci:



a složení 5,42 at.% Ag, 92,43 at.% Sn a 2,15 at.% Zn.

Vzorek číslo 40 je poblíž bodu U_5 s reakcí:





Obr. 16 Projekce likvidu v systému Ag – Sn – Zn v oblasti bohatém na cín v koncentračním trojúhelníku [7]

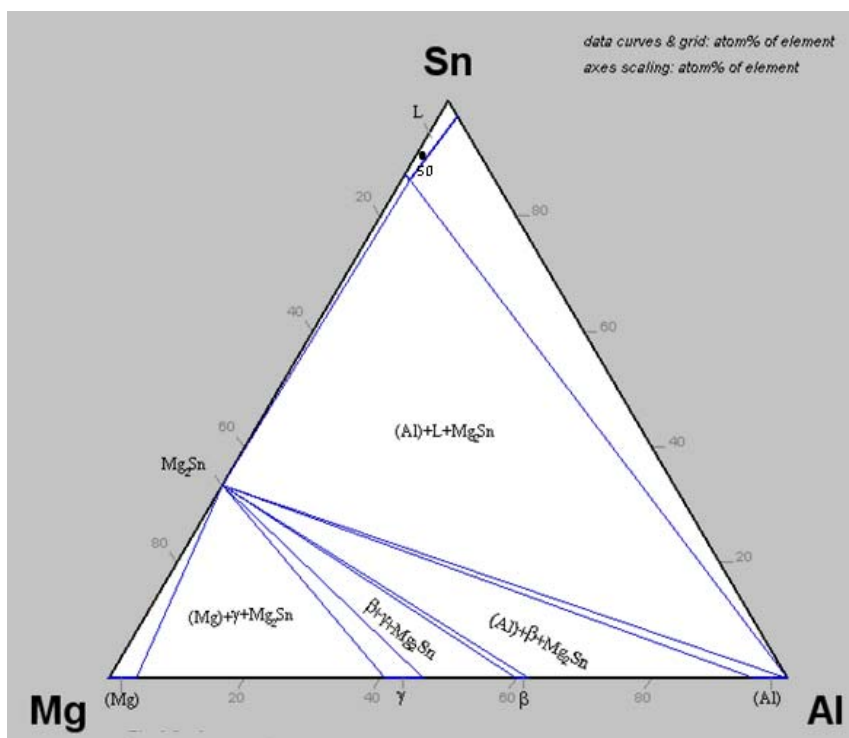
Tab. 2 Významné reakce v systému Ag - Sn - Zn a složení fází [7]

Reakce	t[°C]	Typ	Fáze	Složení [at.%]		
				Ag	Sn	Zn
$L + \beta \rightleftharpoons \gamma$?	p ₅	L	12,69	52,62	34,69
$L + \beta \rightleftharpoons \zeta(\text{Ag-Zn})$?	p ₈	L	5,66	91,13	3,21
$L + \gamma \rightleftharpoons \beta(\text{Sn})$?	P ₁	L	1,95	94,98	3,07
$L + \gamma \rightleftharpoons \beta + \varepsilon(\text{Ag-Zn})$	560	U ₁	L	28,67	11,26	60,07
$L + \beta \rightleftharpoons \gamma + \varepsilon(\text{Ag-Zn})$	482	U ₂	L	11,83	49,28	38,89
$L + \zeta(\text{Ag-Sn}) \rightleftharpoons (\text{Ag}) + \text{Ag}_3\text{Sn}$	437,2	U ₃	L	51,11	38,21	10,68
$L + \beta \rightleftharpoons (\text{Ag}) + \zeta(\text{Ag-Zn})$	266,3	U ₄	L	6,37	90,60	3,03
$L + \beta \rightleftharpoons \gamma + \zeta(\text{Ag-Zn})$	252,5	U ₅	L	3,99	92,45	3,56
$L + (\text{Ag}) \rightleftharpoons \zeta(\text{Ag-Zn}) + \text{Ag}_3\text{Sn}$	240,8	U ₆	L	5,42	92,43	2,15
$L + \gamma \rightleftharpoons (\beta\text{Sn}) + \zeta(\text{Ag-Zn})$	217,7	U ₇	L	2,82	94,66	2,52
$L \rightleftharpoons (\beta\text{Sn}) + \zeta(\text{Ag-Zn}) + \text{Ag}_3\text{Sn}$	216,4	E ₁	L	4,03	94,35	1,62

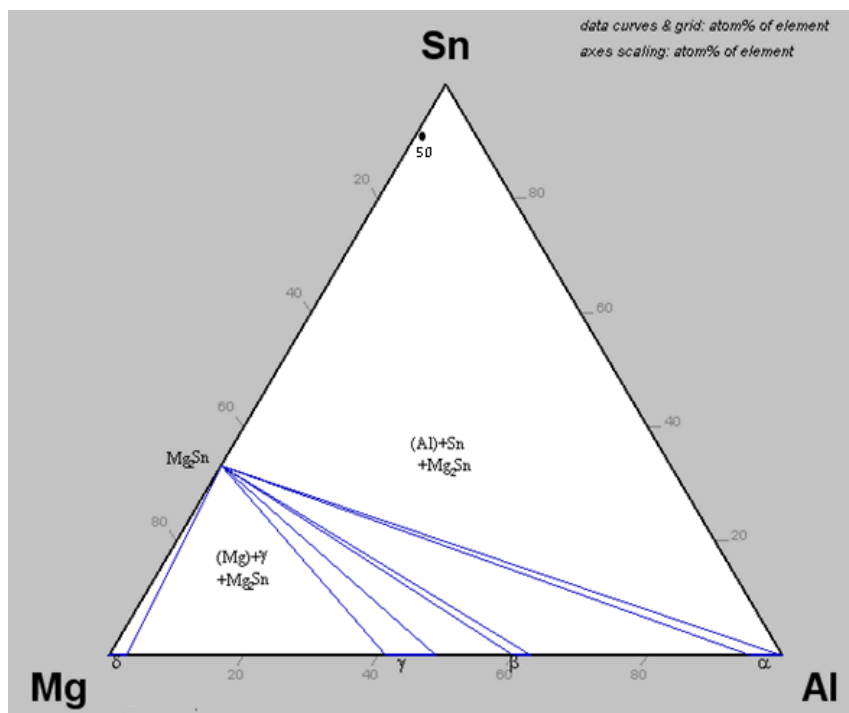
$L + \gamma \rightleftharpoons (\beta\text{Sn}) + \varepsilon (\text{Ag-Zn})$	209,7	U_8	L	0,42	91,87	7,71
$L \rightleftharpoons \varepsilon(\text{Ag-Zn}) + (\beta\text{Sn}) + (\text{Zn})$	193,7	E_2	L	0,04	85,70	14,26

3.3 Ternární systém Al – Mg – Sn

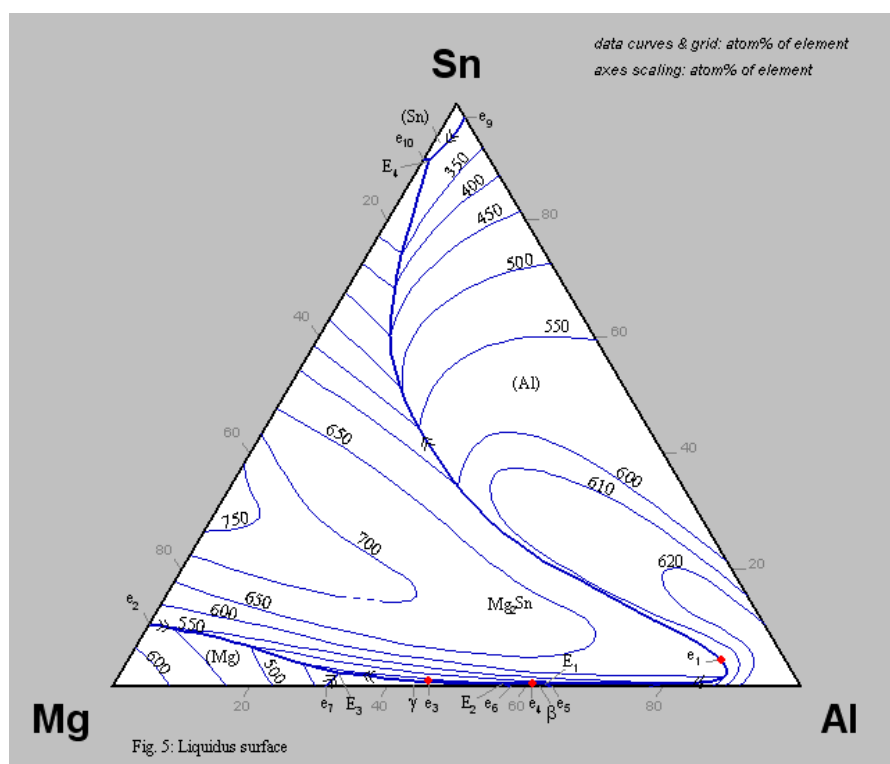
Izotermický řez ternárním systémem Al – Mg – Sn při teplotě 250°C je vyznačen na obr. 17. Složení vzorku č. 50 je zde rovněž zakresleno. Vzorek 50 se nachází v oblasti (Al) + Sn + Mg₂Sn nedaleko Sn vrcholu koncentračního trojúhelníku. Největší část na obr. 15 zaujímá při dané teplotě 250°C třífázová oblast s fázemi: (Al) + L + Mg₂Sn. Malá oblast, která leží hned pod ní, je oblastí tuhého roztoku hliníku (Al) + Mg₂Sn. Pod ní se nachází oblast třífázová (Al) + β + Mg₂Sn, atd. Obr. 16 prezentuje izotermický řez systémem při pokojové teplotě. Reakce probíhající v tomto systému jsou k nahlédnutí v tab. 3. Body, které jsou v tab. 3 uvedeny, tudíž E₁- E₄, D₁, D₂ a e₁, e₃ a e₄, lze vidět na projekci likvidu z obr. 16. Složením nejbližší vzorku 50 je bod E₄, jehož reakce je v tab. 3 tučně vyznačena i se složením v at.%. Reakce probíhá při 198°C.



Obr. 17 Izotermický řez systémem Al – Mg – Sn při teplotě 250°C [7] se slitinou 50.



Obr. 18 Izotermický řez systémem Al – Mg – Sn při pokojové teplotě [7] se slitinou 50.



Obr. 19 Projekce likvidu ternárního systému Al – Mg – Sn [7] s vyznačenými body z tab. 3

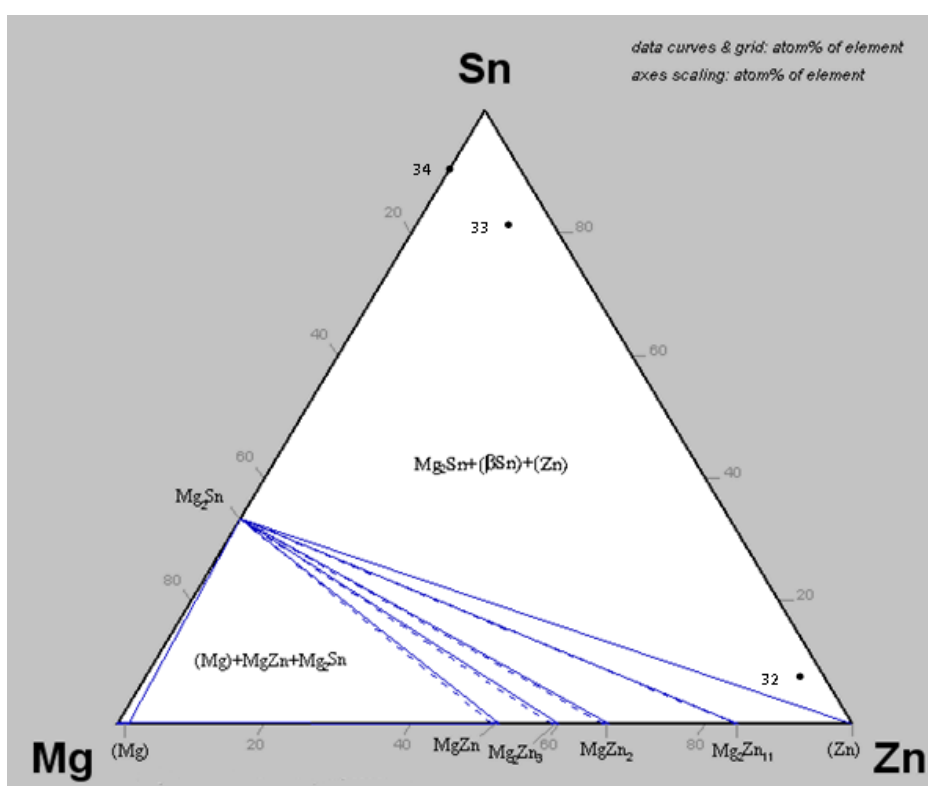
Protože z obr. 17 není zcela jasné, jaké fáze mohu čekat u složení mého vzorku, je zde uveden ještě jeden izotermický řez při pokojové teplotě – viz obr. 16. Tady je zřejmé, že vzorek 50 by měl obsahovat 3 fáze, a to: (Al) + Sn + Mg₂Sn.

Tab. 3 Významné reakce v systému Al - Mg - Sn a složení fází [7]

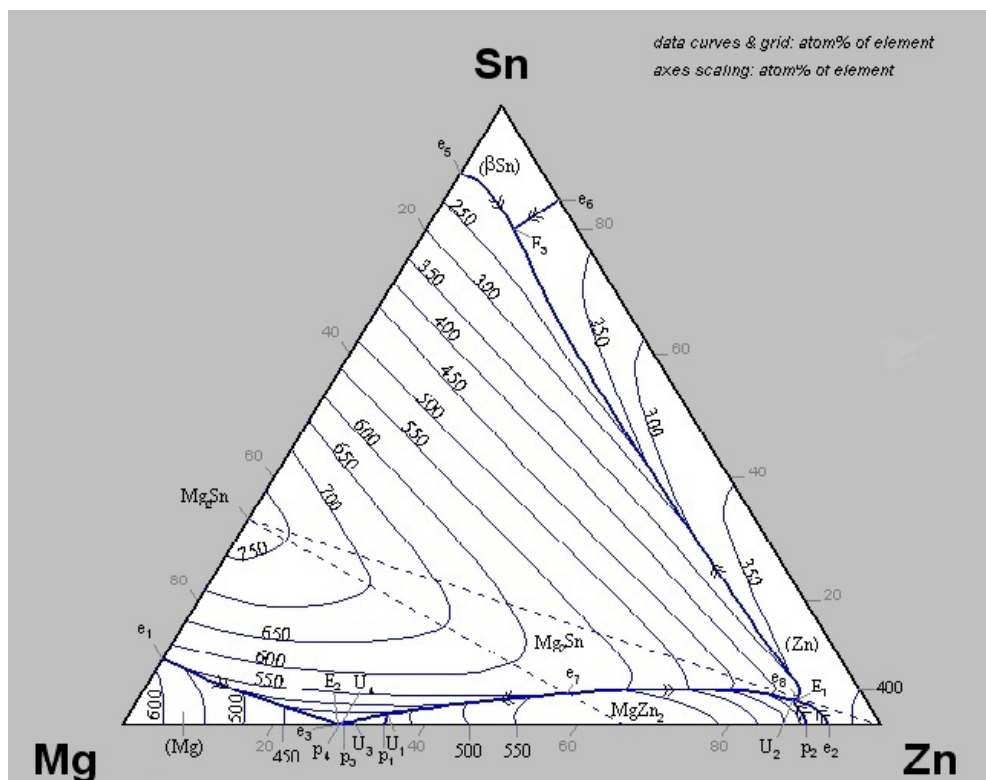
Reakce	t [°C]	Typ	fáze	složení [at.%]		
				Al	Mg	Sn
$L \rightleftharpoons (Al) + \beta + Mg_2Sn$	448	E ₁	L	63	37	≈0,4
			(Al)	83	17	<0,01
			β	61	39	0
			Mg ₂ Sn	0	66,7	33,3
$L \rightleftharpoons \beta + \gamma + Mg_2Sn$	≈447	E ₂	L	57	43	≈0,4
			β	61	39	0
			γ	52	48	0
			Mg ₂ Sn	0	66,7	33,3
$L \rightleftharpoons (Mg) + \gamma + Mg_2Sn$	428	E ₃	L	31,6	66,0	2,4
			(Mg)	8,3	91,3	0,4
			γ	(41)	(59)	(0)
			Mg ₂ Sn	0	66,7	33,3
$\beta + \gamma \rightleftharpoons \varepsilon, Mg_2Sn$	410	D ₁	γ	50,6	49,4	0
$\varepsilon \rightleftharpoons \beta + \gamma, Mg_2Sn$	≈250	D ₂	γ	46,4	53,6	0
$L \rightleftharpoons (Sn) + (Al) + Mg_2Sn$	198	E₄	L	0,9	8,8	90,3
			(Sn)	0,7	(0)	99,3
			(Al)	100	(0)	<0,01
			Mg₂Sn	0	66,7	33,3
$L \rightleftharpoons (Al) + Mg_2Sn$	605	e ₁	L	86,2	9,8	4,0
			(Al)	98	2	≈0,02
			Mg ₂ Sn	0	66,7	33,3
$L \rightleftharpoons \gamma + Mg_2Sn$	455	e ₃	L	(45,6)	(53,5)	≈0,9
			γ	(46)	(54)	(0)
			Mg ₂ Sn	(0)	66,7	33,3
$L \rightleftharpoons \beta, Mg_2Sn$	451	e ₄	L	60,8	38,8	≈0,4
			β	61,1	38,9	(0)
			Mg ₂ Sn	0	66,7	33,3

3.4 Ternární Mg – Sn – Zn

Následujícím ternárním systémem, na který se blíže podíváme, je systém Mg – Sn – Zn. Tento systém byl použit u vzorků 32 až 34. Na obr. 20 se nachází izotermický řez systémem při teplotě 250°C společně s vyznačenými slitinami. Pouze slitina 34 se nachází na jedné ze stran koncentračního trojúhelníku, konkrétně na straně s binárním systémem Mg – Sn, což je dáno nepřítomností třetího prvku zinku. Ostatní dva vzorky bezolovnaté pájky různého složení se nacházejí v oblasti $\text{Mg}_2\text{Sn} + (\beta\text{Sn}) + (\text{Zn})$, jen s tím rozdílem, že vzorek 32 je blíže Zn vrcholu a vzorek 33 má mnohem větší obsah Sn, tudíž se nachází blízko vrcholu Sn.



Obr. 20 Izotermický řez ternárním systémem Mg – Sn – Zn při $t = 250^\circ\text{C}$ [7]



Obr. 21 Projekce likvidu v systému Mg – Sn – Zn s body z tab. 4 [7]

Na obr. 21 je projekce povrchu likvidů pro daný ternární systém. Rovněž se zde nachází konkrétní body, jejichž složení společně s konkrétní reakcí za určité teploty lze vyčíst z tab. 4. V tabulce 4 je však pro zajímavost možné shlédnout spolu s reakcemi, teplotami a složením fází taktéž jiné body, které jsou vyznačeny na obr. 21.

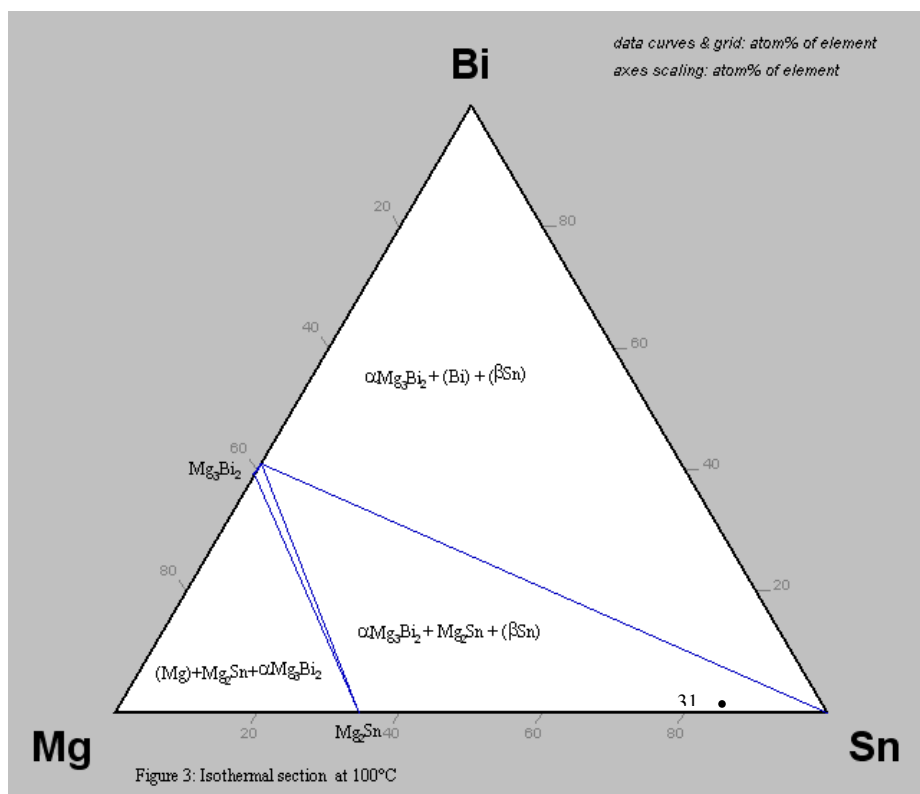
Tab. 4 Významné reakce v systému Mg - Sn - Zn a složení fází [7]

Reakce	t[°C]	Typ	Fáze	Složení [at.%]		
				Mg	Sn	Zn
$L \rightleftharpoons \text{MgZn}_2 + \text{Mg}_2\text{Sn}$	567	$e, (\text{max})$	L	38,59	4,83	56,58
			MgZn ₂	33,46	0,3	66,24
			Mg ₂ Sn	~66,55	~33,28	~0,17
$L + \text{MgZn}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{Zn}_3 + \text{Mg}_2\text{Sn}$	<414>	U ₁	L	<64,10>	<1,68>	<34,22>
			MgZn ₂	32,37	0,71	66,92
			Mg ₂ Zn ₃	40,06	0	59,94
			Mg ₂ Sn	~66,71	~33,29	0
$L + \text{MgZn}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{Zn}_{11} + \text{Mg}_2\text{Sn}$	368	U ₂	L	9,69	3,9	86,41
			MgZn ₂	~33,45	~0,29	~66,26
			MgZn ₁₁	~15,32	~0,05	~84,63
			Mg ₂ Sn	~66,69	~33,22	~0,09

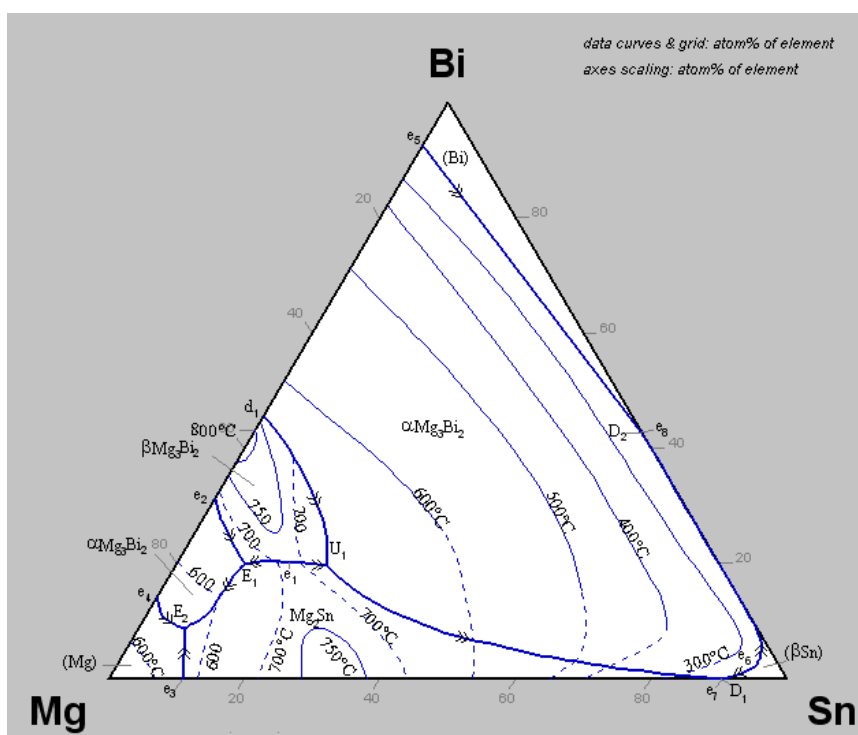
$L \rightleftharpoons \text{MgZn}_2 + (\text{Zn})$	355	e_s (max)	L	8,94	4,15	86,91
			Mg ₂ Sn	~66,69	~33,22	~0,09
			(Zn)	~0,4	0	~99,60
$L \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{Zn}_{11} + \text{Mg}_2\text{Sn} + (\text{Zn})$	353	E_1	L	9,17	3,92	86,91
			MgZn₁₁	~15,32	~0,05	~84,63
			Mg₂Sn	~66,69	~33,22	~0,09
			(Zn)	~0,4	0	~99,60
$L + \text{Mg}_2\text{Zn}_3 \rightleftharpoons \text{MgZn} + \text{Mg}_2\text{Sn}$	346	U_3	L	69,11	0,63	30,26
			Mg ₂ Zn ₃	40,66	0	59,34
			MgZn	47,94	0	52,06
			Mg ₂ Sn	66,71	33,29	0
$L + \text{MgZn} \rightleftharpoons \text{Mg}_7\text{Zn}_3 + \text{Mg}_2\text{Sn}$	<341>	U_4	L	70,97	0,31	28,72
			MgZn	48,59	0	51,41
			Mg ₇ Zn ₃	69,96	0	30,04
			Mg ₂ Sn	66,71	33,29	0
$L \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{Sn} + (\beta\text{Sn}) + (\text{Zn})$	183	E_3	L	7,39	81,14	11,47
			Mg₂Sn	~66,69	~33,22	~0,09
			(βSn)	99,89	0	0,11
			(Zn)	0,4	0	99,6

3.5 Ternární Bi – Mg – Sn

Ternární systém Bi – Mg – Sn také patří do výčtu ternárních systémů, kterými se v této práci zabývám, byť je zde použit jen u jediného vzorku (viz tab. 9). Obrázek 22 znázorňuje izotermický řez systémem při 100°C. Největší třífázová oblast $\alpha\text{Mg}_3\text{Bi}_2 + (\text{Bi}) + (\beta\text{Sn})$ se nachází u vrcholu Bi koncentračního trojúhelníku, ovšem zasahuje také z části k vrcholu Sn. Další významnou třífázovou oblastí je $\alpha\text{Mg}_3\text{Bi}_2 + \text{Mg}_2\text{Sn} + (\beta\text{Sn})$. Vedle naposledy popisované ternární oblasti se nachází úzká oblast, ve které na straně Mg-Bi je Mg_3Bi_2 fáze a na straně Mg-Sn se nachází Mg_2Sn fáze. V blízkosti vrcholu Mg se vyskytuje další třífázová oblast $(\text{Mg}) + \text{Mg}_2\text{Sn} + \alpha\text{Mg}_3\text{Bi}_2$.



Obr. 22 Izotermický řez pro systém Bi – Mg – Sn při 100°C [7]



Obr. 23 Projekce likvidu ternárního systému Bi – Mg – Sn s důležitými body [7] a vyznačením vzorku 31

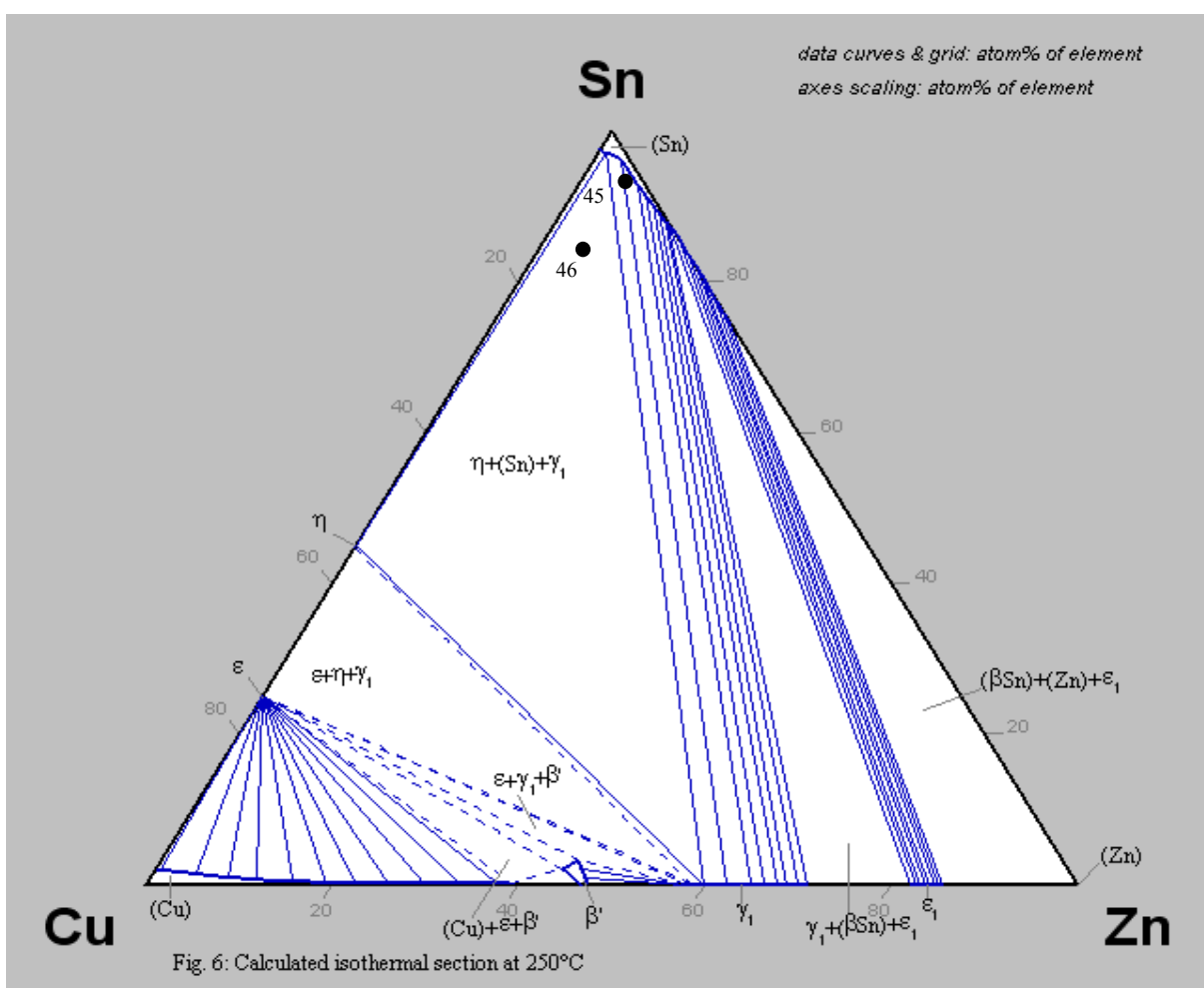
Na obrázku 23 je projekce likvidu s určitými body, v kterých probíhají reakce. Důležité body společně s reakcemi a složením fází jsou popsány v tab. 5.

Tab. 5 Významné reakce v systému Bi - Mg - Sn a složení fází [7]

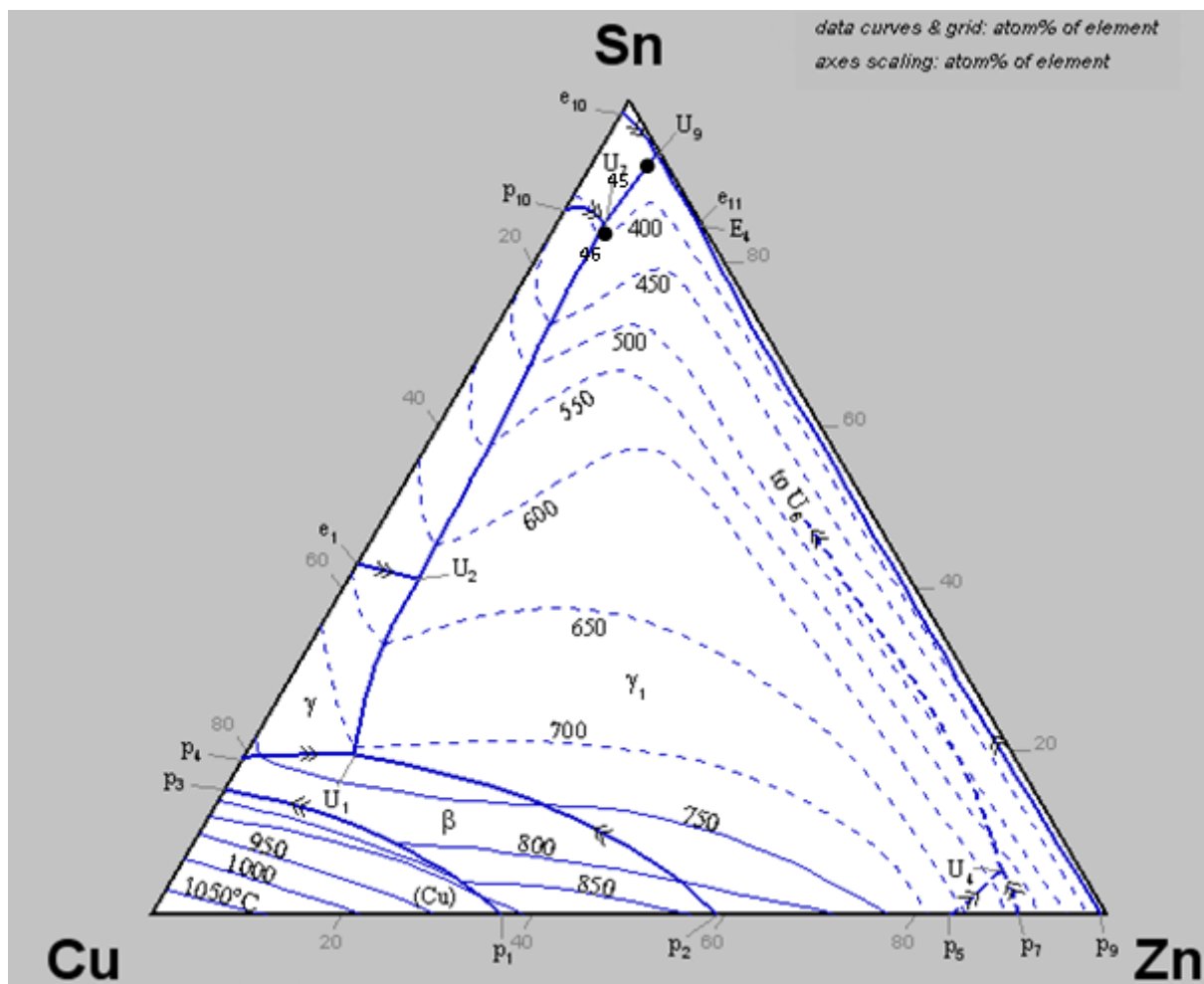
reakce	t [°C]	Typ	Fáze	Složení [at. %]		
				Mg	Bi	Sn
$L \rightleftharpoons \beta\text{Mg}_3\text{Bi}_2 + \text{Mg}_2\text{Sn}$	704	e_1	L	63,33	20,0	16,67
			$\beta\text{Mg}_3\text{Bi}_2$	57,37	25,57	17,06
			Mg_2Sn	65,24	8,14	26,62
$L + \beta\text{Mg}_3\text{Bi}_2 \rightleftharpoons \alpha\text{Mg}_3\text{Bi}_2 + \text{Mg}_2\text{Sn}$	657	U_1	L	51,11198	17,69	30,33
			$\beta\text{Mg}_3\text{Bi}_2$	~61,17	~32,60	~6,23
			$\alpha\text{Mg}_3\text{Bi}_2$	~57,04	~36,61	~6,35
			Mg_2Sn	~66,11	~3,59	~30,3
			$\beta\text{Mg}_3\text{Bi}_2$	62,0	31,57	6,43
$\beta\text{Mg}_3\text{Bi}_2 \rightleftharpoons L + \alpha\text{Mg}_3\text{Bi}_2 + \text{Mg}_2\text{Sn}$	636	E_1	L	69,88	19,98	10,14
			$\alpha\text{Mg}_3\text{Bi}_2$	60,43	38,76	0,81
			Mg_2Sn	65,29	9,74	24,97
$L \rightleftharpoons \alpha\text{Mg}_3\text{Bi}_2 + (\text{Mg}) + \text{Mg}_2\text{Sn}$	522	E_2	L	84,39	8,76	6,85
			$\alpha\text{Mg}_3\text{Bi}_2$	61,08	38,51	0,41
			(Mg)	97,66	0,52	1,82
			Mg_2Sn	67,2	0,75	32,05
$L \rightleftharpoons \alpha\text{Mg}_3\text{Bi}_2 + (\beta\text{Sn})$	218	e_6	L	3,38	2,25	94,37
			$\alpha\text{Mg}_3\text{Bi}_2$	58,8	39,14	2,06
			(βSn)	0,0	0,0	100,0
$L \rightleftharpoons \alpha\text{Mg}_3\text{Bi}_2, \text{Mg}_2\text{Sn} + (\beta\text{Sn})$	~203	D_1	L	9,48	0,0	90,52
			$\alpha\text{Mg}_3\text{Bi}$	60,08	39,92	0,0
			Mg_2Sn	66,71	0,0	33,29
			(βSn)	0,0	0,0	100,0
$L \rightleftharpoons \alpha\text{Mg}_3\text{Bi}_2, (\text{Bi}) + (\beta\text{Sn})$	~139	D_2	L	0	42,95	57,05
			$\alpha\text{Mg}_3\text{Bi}_2$	60,08	39,92	0,0
			(Bi)	0,0	99,82	0,18
			(βSn)	0,0	13,12	86,88

3.6 Ternární systém Cu – Sn – Zn

Také systém Cu – Sn – Zn patří do výčtu systému, kterými se má práce zabývat. Tento systém je mnou využit u dvou vzorků, jedná se vzorky s čísly 45 a 46. Vzorek 45 se složením blíží bodu U_9 z obrázku 25, jehož složení fází se nachází v tabulce 6, složením je tento vzorek blízký bodu U_9 . Bezolovnatá slitina s číslem vzorku 46 je svou polohou značně blízká bodu U_7 , který je v tabulce 6 tučně vyznačen a taktéž se nachází na obrázku 25. Obrázek 25 obsahuje projekci likvidu daného ternárního systému. Obě dvě slitiny jsou vyznačeny jak na obrázku 24, tak 25.



Obr. 24 Izotermický řez systémem Cu – Sn – Zn při 250°C s vyznačenými slitinami [7]



Obr. 25 projekce likvidu s významnými body systému Cu – Sn – Zn [7]

Na obrázku 25 se nachází projekce likvidu studovaného systému s vyznačenými důležitými body a fázemi. Z polohy vzorků bezolovnatých slitin 45 a 46 lze usoudit teploty likvidu obou slitin.

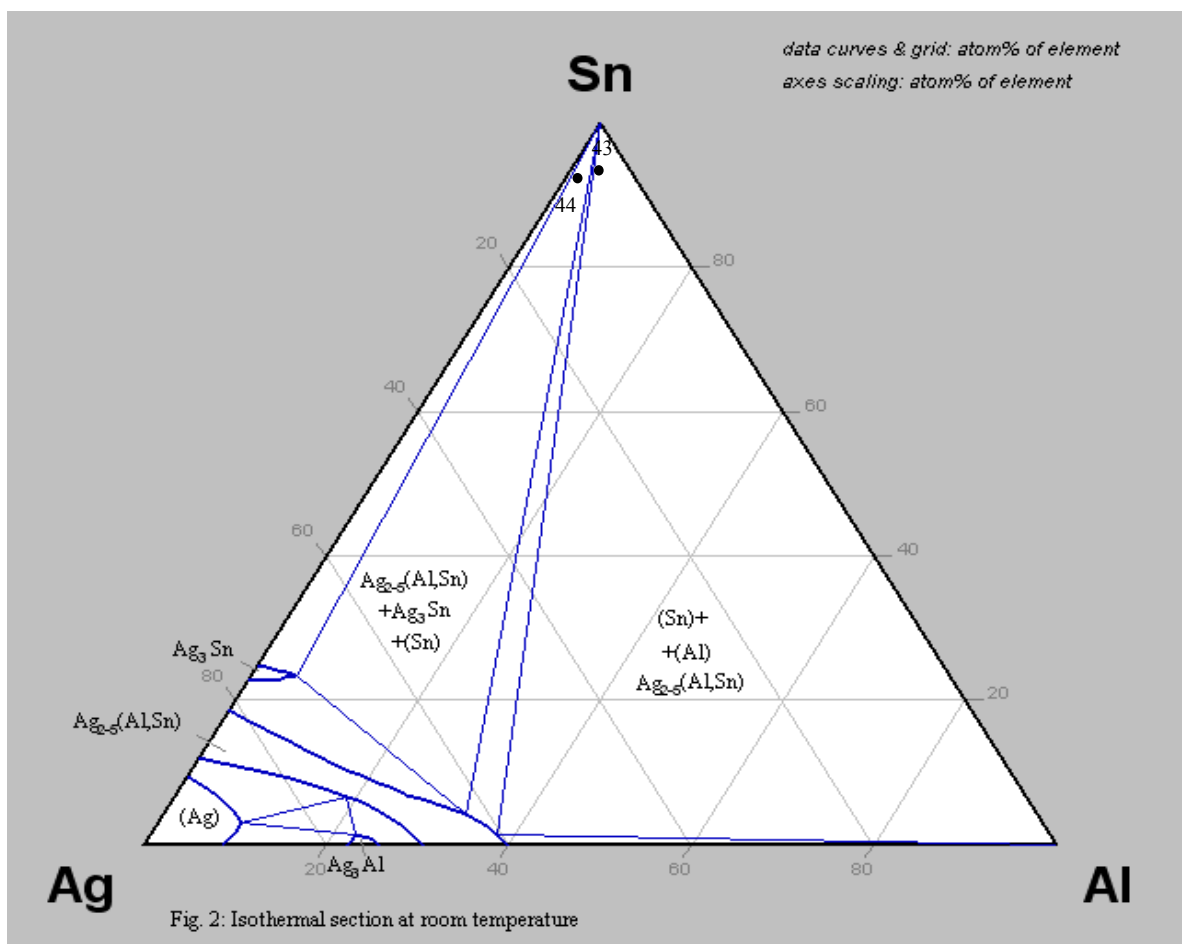
Tab. 6 Významné reakce a složení fází systému Cu – Sn – Zn [7]

reakce	t [°C]	Typ	fáze	složení [at.%]		
				Cu	Sn	Zn
$L + \beta \rightleftharpoons \gamma_1 + \gamma$	705	U ₁	L	~69	~19,6	~11,4
			β	~73	~14,6	~12,4
			γ_1	~72,4	~16,9	~10,7
			γ	~70,2	~16,9	~12,8

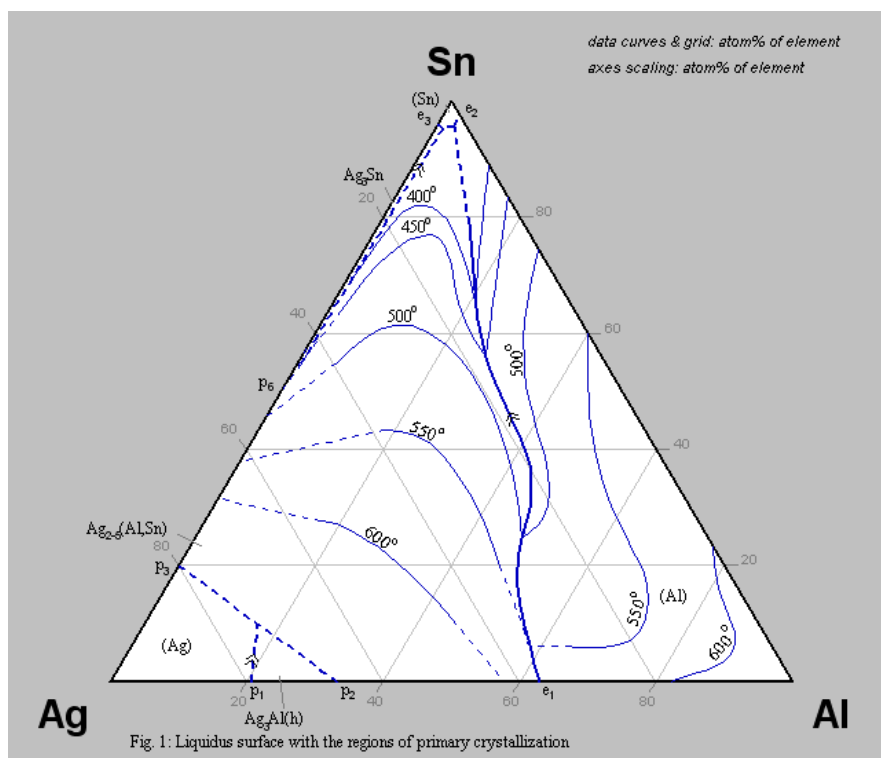
$\zeta + \gamma \rightleftharpoons \delta + \varepsilon$	588	U ₂	ζ	>77,7	~22,1	<0,2
			γ	~79,0	~19,9	~1,1
			δ	~79,0	~20,4	~0,6
			ε_1	>75,2	~24,7	<0,1
$\beta \rightleftharpoons (\text{Cu}) + \gamma + \gamma_1$	571	E ₁	β	~75,6	~11,7	~12,7
			(Cu)	~78,2	~3,0	~18,8
			γ	~72,5	~16,0	~11,5
			γ_1	~74,7	~15,3	~10,0
$\gamma + \varepsilon \rightleftharpoons \delta + \gamma_1$	550	U ₅	γ	~72,2	~17,1	~10,7
			ε_1	>75,2	~24,7	<0,1
			δ	~75,0	~19,3	~5,7
			γ_1	~72,6	~16,7	~10,7
$\gamma \rightleftharpoons (\text{Cu}) + \delta + \gamma_1$	528	E ₂	γ	~73,6	~15,3	~11,1
			(Cu)	~78,6	~3,0	~18,4
			δ	~75,0	~19,3	~5,7
			γ_1	~75,3	~15,3	~9,4
$\text{L} + \varepsilon \rightleftharpoons \varepsilon_1 + \eta$	358	U₇	L	10,0	85,0	5,0
$\text{L} + \eta \rightleftharpoons \varepsilon_1 + (\beta\text{Sn})$	218	U₉	L	~0,3	93,5	~6,2
$\text{L} \rightleftharpoons (\text{Zn}) + (\beta\text{Sn}) + \varepsilon_1$	190	E ₄	L	0,3	84,5	15,2

3.7 Ternární systém Ag – Al – Sn

Jelikož ještě nejsou popsány všechny použité ternární systémy, další systém v pořadí je Ag – Al – Sn. Tento systém byl v mé práci využit k výrobě dvou vzorků bezolovnatých pájek. Jedná se o vzorky s čísly 43 a 44. Obě bezolovnaté slitiny jsou vyznačeny na obrázku 24, leží v blízkosti Sn vrcholu koncentračního trojúhelníku. Poloha vzorků v diagramu je zřejmá z jejich složení (viz. tab. 9). Slitina 43 se z části nachází v oblasti: $\text{Ag}_{2-5}(\text{Al},\text{Sn}) + \text{Ag}_3\text{Sn} + (\text{Sn})$. Slitina bezolovnaté pájky s číslem vzorku 44 leží na obrázku 24 více napravo od vzorku 43 a patří do oblasti: $(\text{Sn}) + (\text{Al}) + \text{Ag}_{2-5}(\text{Al},\text{Sn})$.



Obr. 26 Izotermický řez systémem Ag – Al – Sn při pokojové teplotě [7]

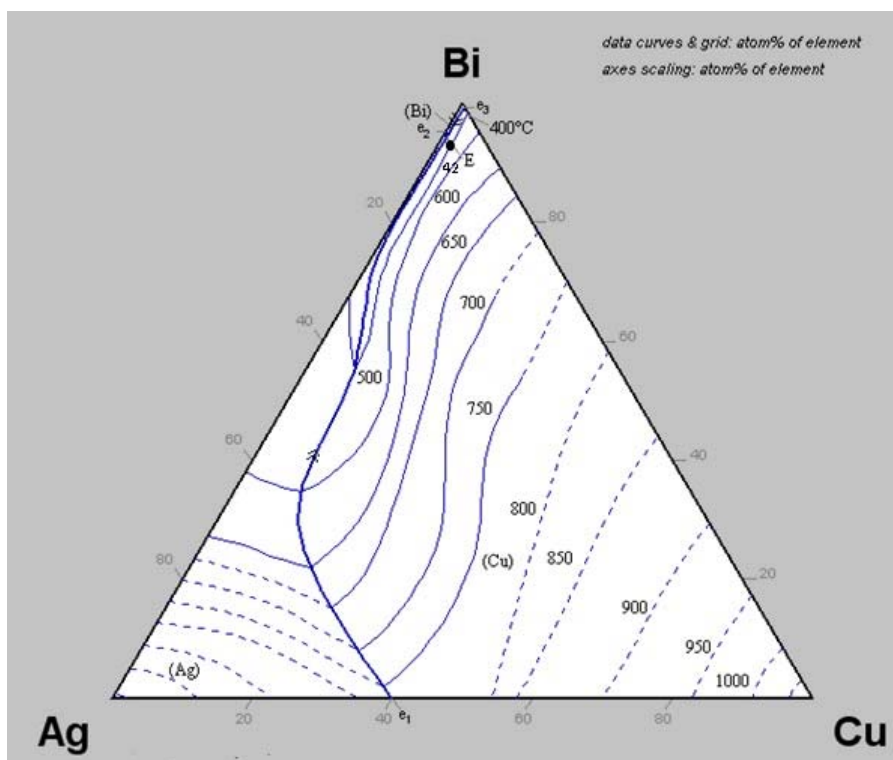


Obr. 27 Projekce likvidu ternárního systému Ag – Al – Sn [7]

Na obrázku 27 lze vidět projekci likvidu studovaného systému této podkapitoly. Pro představu o teplotách likvidu jsou zde vzorky vyznačeny.

3.8 Ternární systém Ag – Bi – Cu

Tento ternární systém byl využit pro přípravu pouze jednoho vzorku, a to vzorku 42. V tomto systému už nefiguruje cín, jeho přítomnost je nahrazena bizmutem, který má také nízkou teplotu tání, i když o 38°C vyšší nežli cín. Jelikož, jak jsem se už zmínil, je cín nahrazen bizmutem, tentokrát bude vzorek s číslem 42 poblíž Bi vrcholu koncentračního trojúhelníku. U tohoto systému byl k dispozici pouze jeden ternární diagram, a to projekce likvidu. Vzorek č. 42 se téměř shoduje s složením bodu E na obrázku 26. V tabulce 7 se nachází pouze jeden významný bod společně s jednou jedinou reakcí a fázovým složením. Tento systém není zřejmě považován za jeden z těch, které v sobě mají skrytý potenciál pro další použití v elektronickém průmyslu.



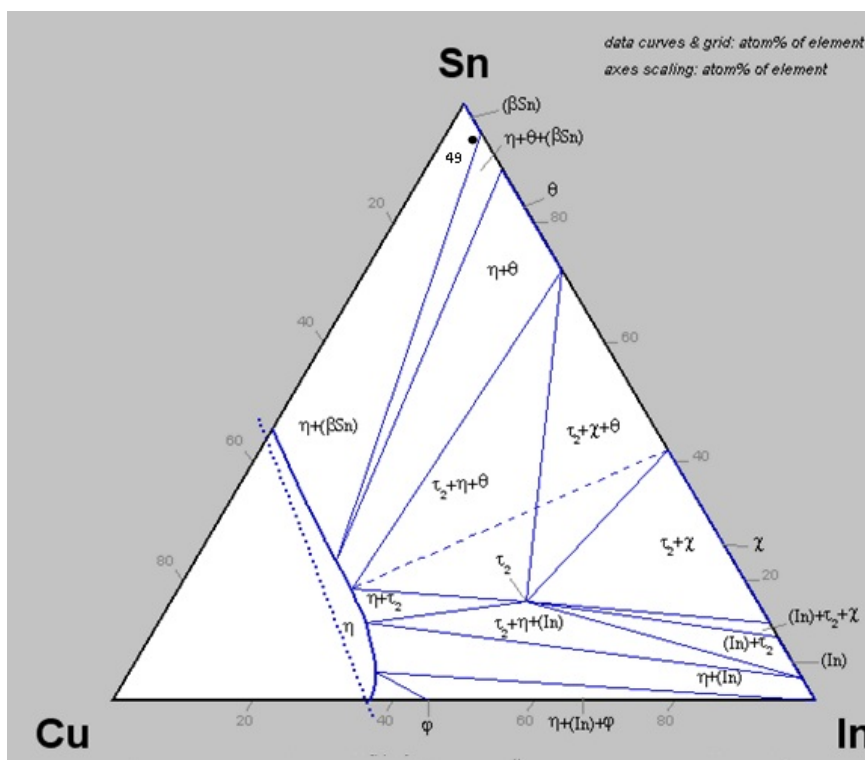
Obr. 28 Solidus systému Ag – Bi – Cu [7]

Tab. 7 Významné reakce a složení fází systému Ag-Bi-Cu [7]

Reaction	t [°C]	Typ	fáze	Složení [at.%]		
				Ag	Cu	Bi
$L \rightleftharpoons (Ag) + (Cu) + (Bi)$	258	E	L	5,0	0,5	94,5

3.9 Ternární systém Cu – In – Sn

V neposlední řadě je nutno se také seznámit se systémem Cu – In – Sn. Nezvyklým kovem v bezolovnatých slitinách je indium, které má ještě nižší teplotu tání než je tomu u cínu. V mém vzorku 49 je však tento kov zastoupen nevelkou měrou. Na obrázku 29 je možno shlédnout izotermický řez na Cu chudé části systému při 108°C. Je zde také vyznačena slitina, která se opět, jako v předchozích případech slitin bezolovnatých pájek nachází poblíž Sn vrcholu koncentračního trojúhelníku. Vzhledem k poloze slitiny v ternárním diagramu lze očekávat přítomnost (β Sn) fáze.



Obr. 29 Izotermický řez, na Cu chudé části systému Cu – In – Sn při 108°C, přerušovaná čára - rovnováha při 110 °C [7]

4. Metodická část

Cílem experimentu bylo studium makro- a mikrostruktury a mikrotvrdosti pomocí optické metalografie, dále chemická makro- a mikroanalýza (AES-ICP, OES, EDAX-BSE) a termická analýza (DTA) vybraných vzorků bezolovnatých pájek - viz tab. 9.

Ternární systém Al – Sn – Zn je systémem, který je využit při výrobě 10 vzorků bezolovnatých pájek. Zbývající vzorky jsou novými typy bezolovnatých pájek, navrženými pro zkoumání jejich vlastností. U Al - Sn – Zn bezolovnaté slitiny se jedná o pájky s vyšší teplotou tání než má pájka olovnatá.

Tab. 9 Seznam vzorků a jejich nominální chemické složení v at. a hm. % (navážka)

č. vzorku	hm. %	at. %
1N	0,6Al, 92 Sn, 7,4 Zn	2,5 Al, 85 Sn, 12,5 Zn
3N	1,3 Al, 82,7 Sn, 16 Zn	4,87 Al, 70,40 Sn, 24,73 Zn
4N	4 Al, 17,8 Sn, 78,2 Zn	9,92 Al, 10,04 Sn, 80,04 Zn
10N	2,7 Al, 84 Sn, 13,3 Zn	9,90 Al, 69,98 Sn, 20,12 Zn
12N	2 Al, 75,2 Sn, 22,8 Zn	7,02 Al, 59,97 Sn, 33,01 Zn
15N	3 Al, 56 Sn, 41 Zn	9,19 Al, 38,99 Sn, 51,82 Zn
16N	2,1 Al, 66,4 Sn, 31,5 Zn	7 Al, 50 Sn, 43 Zn
21N	15 Al, 20 Sn, 65 Zn	32,3 Al, 9,8 Sn, 57,9 Zn
22N	25 Al, 40 Sn, 35 Zn	51,5 Al, 18,7 Sn, 29,8 Zn
23N	18 Al, 40 Sn, 42 Zn	40,5 Al, 20,5 Sn, 39 Zn
24N	15 Al, 20 Sn, 65 Zn	32,3 Al, 9,8 Sn, 57,9 Zn
25N	25 Al, 40 Sn, 35 Zn	51,5 Al, 18,7 Sn, 29,8 Zn
26N	18 Al, 40 Sn, 42 Zn	40,5 Al, 20,5 Sn, 39 Zn
31	2,3 Bi, 3,4 Mg, 94,3 Sn	1,2 Bi, 14,8 Mg, 84 Sn
32	1,2 Mg, 13,4 Sn, 85,4 Zn	3,3 Mg, 7,7 Sn, 89 Zn
33	1,7 Mg, 91,2 Sn, 7,1 Zn	7,4 Mg, 81,1 Sn, 11,5 Zn
34	2,13 Mg, 97,87 Sn, 0 Zn	9,6 Mg, 90,4 Sn, 0 Zn
35	3,5 Ag, 96,5 Sn, 0 Sb	3,8 Ag, 96,2 Sn, 0 Sb
36	3,6 Ag, 7,3 Sb, 89,1 Sn	4 Ag, 7,1 Sb, 88,9 Sn
37	3,7 Ag, 95,4 Sn, 0,9 Zn	4 Ag, 94,4 Sn, 1,6 Zn
38	2,6 Ag, 96 Sn, 1,4 Zn	2,8 Ag, 94,7 Sn, 2,5 Zn
39	5 Ag, 93,8 Sn, 1,2 Zn	5,4 Ag, 92,4 Sn, 2,2 Zn
40	3,7 Ag, 94,3 Sn, 2 Zn	4 Ag, 92,4 Sn, 3,6 Zn
41	4,5 Ag, 0,9 Cu, 94,6 Sn	4,9 Ag, 1,7 Cu, 93,4 Sn
42	2,5 Ag, 97,34 Bi, 0,16 Cu	4,7 Ag, 94,8 Bi, 0,5 Cu
43	1,5 Ag, 0,5 Al, 98 Sn	1,6 Ag, 2,2 Al, 96,2 Sn
44	3 Ag, 0,2 Al, 96,8 Sn	3,3 Ag, 0,9 Al, 95,8 Sn

45	0,16 Cu, 96,32 Sn, 3,52 Zn	0,3 Cu, 93,5 Sn, 6,2 Zn
46	5,75 Cu, 91,3 Sn, 2,95 Zn	10 Cu, 85 Sn, 5 Zn
47	0,97 Cu, 7,64 Sb, 91,39 Sn	1,8 Cu, 7,4 Sb, 90,8 Sn
48	2 Cu, 21 Sb, 77 Sn	3,7 Cu, 20,2 Sb, 76,1 Sn
49	4,95 In, 0,64 Cu, 94,41 Sn	5,2 In, 1,2 Cu, 93,6 Sn
50	0,22 Al, 1,95 Mg, 97,83 Sn	0,9 Al, 9 Mg, 90,1 Sn

4.1 Příprava navážky jednotlivých vzorků a ampulí s nimi

Kovy použité pro přípravu byly následující čistoty, v případě systému Al-Sn-Zn se jednalo o 4N Al, 3N8 Sn a 4N Zn. Příprava navážek byla mechanickou záležitostí, poněvadž vsázku bylo nutné vyrobít o takové velikosti, která se bez problémů dá vložit do ampule o průměru 22 mm. Ampule byly vyrobeny z SiO₂ trubic zatavením jednoho konce pomocí sklářského hořáku.

4.2 Příprava ampulí a vakuování vzorků

Připravené ampule s vloženými kousky kovů dle navážky byly vakuovány pomocí vysokovakuové soupravy. Po vakuování ampulí, následovalo zatavení ampulí s vsázkou. Jedna z připravených ampulí na tavbu se nachází na obr. 31.



Obr. 31 Zatavená ampule s vsázkou před tavením

4.3 Tavení vzorků

Než mohlo začít tavení vzorků v muflové odporové peci MLW, bylo nutno vyrobít z nerez oceli pouzdro, díky jemuž bylo možno tavit 4 ampule najednou. Zároveň také šlo roztavenou vsázkou během tavby, z důvodu homogenity slitin, promíchat. Samotné pouzdro je na obr. 32.

Všechny vzorky systému Al –Sn -Zn byly taveny při teplotě 750°C v muflové odporové peci MLW, náběh na teplotu trval 2 h 30 min, poté byly vzorky drženy na teplotě 15 min, překllopeny pro homogenizaci a další hodinu drženy na teplotě. Po uplynutí této doby

došlo opět k překlopení a ponechání v peci k ochlazení až do teploty 70°C. Dodatečně byly taveny vzorky 24N, 25N a 26N v téže peci při stejné teplotě. Vzorky v muflové odporové peci byly zahřáty na vhodnou teplotu dle ternárních diagramů tak, aby bylo dosaženo roztavení všech složek vzorků. Vzorky byly taveny za teploty 750°C v muflové odporové peci MLW. Náběh pece MLW na teplotu 750°C byla 2 h 30 min .



Obr. 32 Fotografie pouzdra na ampule s vzorky

Z muflové pece vytažené ampule se vzorky po vychladnutí, bylo potřeba nejdříve vyjmout z pouzdra a poté jednotlivě oddělit vzorek pájky od SiO₂ ampule. Smirkovým papírem očištěné vzorky po rozbití ampule měly tvar rotačního válce s průměrem 25 mm, ovšem jednu stranu měly skosenou, protože při tavně ležely v pouzdře našikmo.

4.4 Příprava vzorků k DTA analýze

DTA analýza je diferenční metoda založena na měření rozdílu teplot analyzovaného a srovnávacího vzorku. Aparatura pro DTA analýzu sestává z grafitové pece, chlazení H₂O celé aparatury, typ přístroje SETERAM setsys 18TM. Přístroj je opatřen Pt – Pt/Rh termočlánkem na měření teploty. Vše probíhá pod Ar atmosférou. Před každou analýzou je provedena kalibrace přístroje. Nejlepších výsledků analýzy je dosaženo v případě velmi malých vzorků, z důvodu homogenního tavení. Proto požadavky na velikosti vzorků byly následující: vzorek

krychlového (strana max. 3 mm) či válcového (průměr max. 3 mm) tvaru, minimálně jedna ze stran ideálně hladká, vzorek bez oxidů a jiných vměstků. Z vzorku byla rotační pilou uříznuta část o tloušťce 5 mm. Později byl pomocí téže kotoučové pily získán požadovaný vzorek, ovšem nebyl se zcela hladkým povrchem, tudíž bylo třeba malý vzorek přeleštit na stroji brusným papírem o zrnitosti 1200. Při analýze byly provedeny 3 cykly: ohřev – ochlazování. Rychlost ohřevu zde byl 4 °C/min, taktéž pro ochlazování. Z 1. ohřevu se výsledky nezískávají, je zde pro homogenizaci uspořádání fází. Výsledky dobře korespondující s literaturou je možno získat až z 2. a 3. Ohřevu, tyto výsledky se od sebe příliš neliší. DTA analýza vzorku byla provedena v laboratořích katedry fyzikální chemie a teorie technologických pochodů na přístroji SETARAM SYSTEM 18TM.

4.5 Příprava vzorků na metalografii

Pro metalografii vzorků bezolovnatých pájek byla uříznuta část vzorku ze strany, kde měl vzorek větší průřez bez zešikmení, aby bylo následně na mikroskopu možno pozorovat strukturu pájky z větší plochy. Po zalití každého z vzorků do bakelitu následovalo broušení a leštění. Broušení probíhalo na papírech o zrnitosti od 200 – 1200, poté následovalo leštění na plátně s Al₂O₃. Po vyleštění vzorků následovalo leptání v 8 % HCl.

4.6 EDAX

K rtg. mikroanalýze struktury a chemického složení přítomných fází byly použity vzorky, které byly připraveny pro metalografii. Tyto vzorky bylo nutno před analýzou na rastrovacím elektronovém mikroskopu JEOL JSM-6490LV přeleštit, aby se odstranily oxidy či jiné sloučeniny vzniklé po chemickém leptání.

4.7 Chemická analýza (OES)

Spektrální analýzou chemického složení se zjišťuje chemické složení materiálů tak, že se určuje hmotnostní podíl nebo objemová koncentrace těchto prvků ve vzorku. Princip spektrometru je založen na vyhodnocení záření různé vlnové délky charakteristického pro jednotlivé prvky přítomné v analyzovaném vzorku. Zdrojová jednotka vytváří vysokonapěťové jiskry mezi připraveným vzorkem a protielektrodou v řízené argonové atmosféře. Pro zpřesnění měření je vhodné použít patřičné standardy s chemickým složením velmi blízkým analyzované slitině. V několika případech nejsou k dispozici patřičné standardy, což zamezuje použití této analýzy. Výsledky analýzy jsou střední hodnotou z 2 měření, 1. měření bylo stanoveno ze středu vzorku, druhé bylo ve vzdálenosti asi 5 mm od

prvního. Celková analyzovaná plocha 2 měření měla hodnotu 157 mm². Analýza byla provedena na katedře 637 FMMI VŠB TU Ostrava.

4.8 Chemická analýza (ICP-AES)

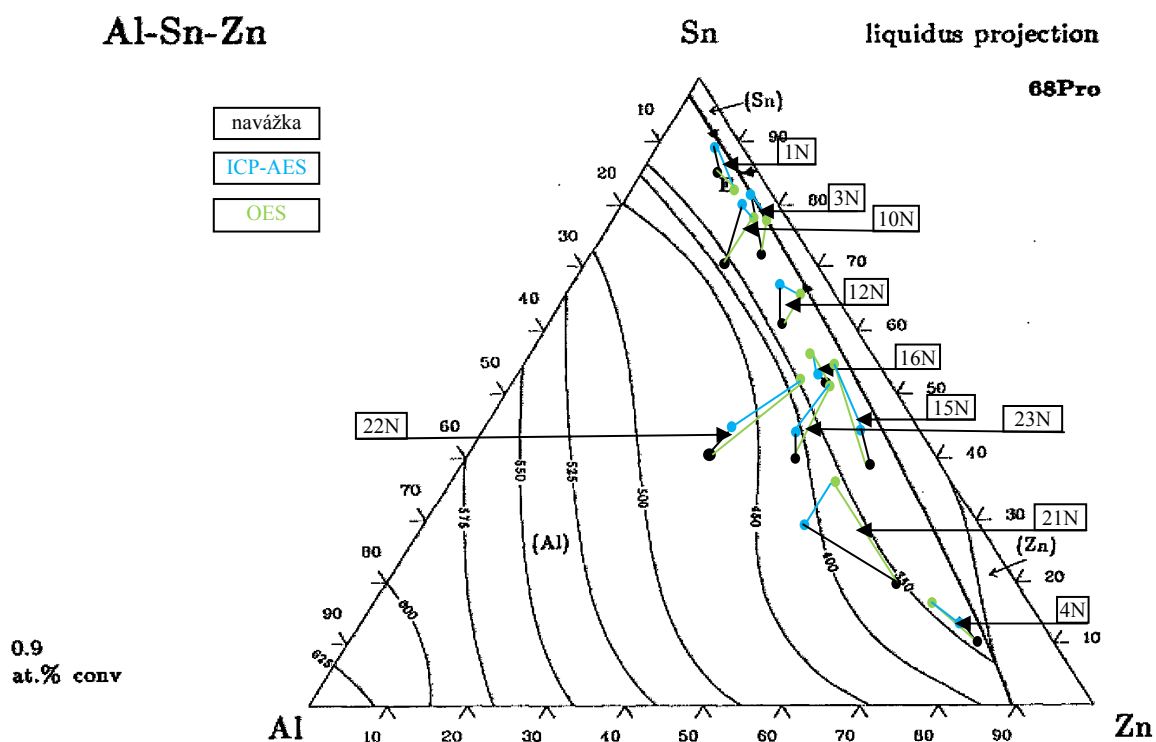
Analýza ICP – AES byla prováděna atomový emisním spektrometrem SPECTRO VISION EOP s indukčně vázanou plazmou. Přístroj pracuje v oblasti 120 – 800 nm a tedy umožňuje analýzu 72 prvků. Optický systém je uzavřen a naplněný Ar, který je automaticky čištěn. Vzorek pro tuto analýzu byla menší část slitiny o hmotnosti 3 – 5 g. Analýza proběhla na rozpuštěném vzorku. Tato analýza byla provedena na CNT technologickém centru VŠB TU Ostrava.

5. Experiment - výsledky

5.1 Výsledky provedených analýz na vzorcích Al – Sn – Zn

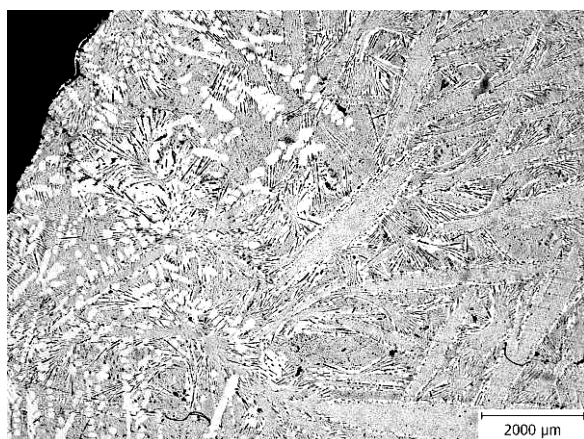
Zde jsou uvedeny výsledky provedených analýz u jednotlivých vzorků Al – Sn – Zn.

Pro lepší orientaci uvádím projekci likvidu tohoto systému ještě jednou dle obr. 8.

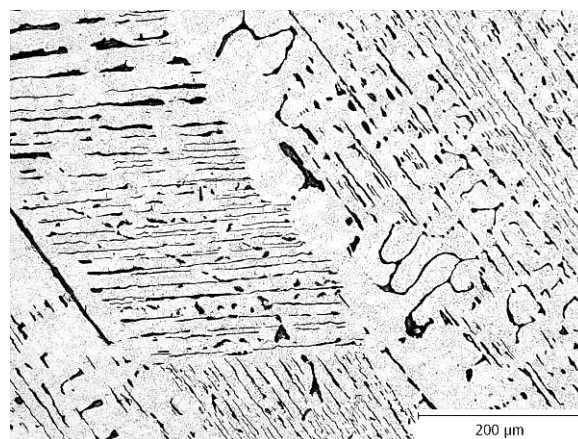


Obr. 8a Projekce likvidu Al – Sn – Zn systému s slitinami [7]

5.1.1 Vzorek 1N – 2,5Al, 85Sn, 12,5Zn [at.%] dle navážky



Obr. 33 Makrostruktura 1N



Obr. 34 Mikrostruktura 1N

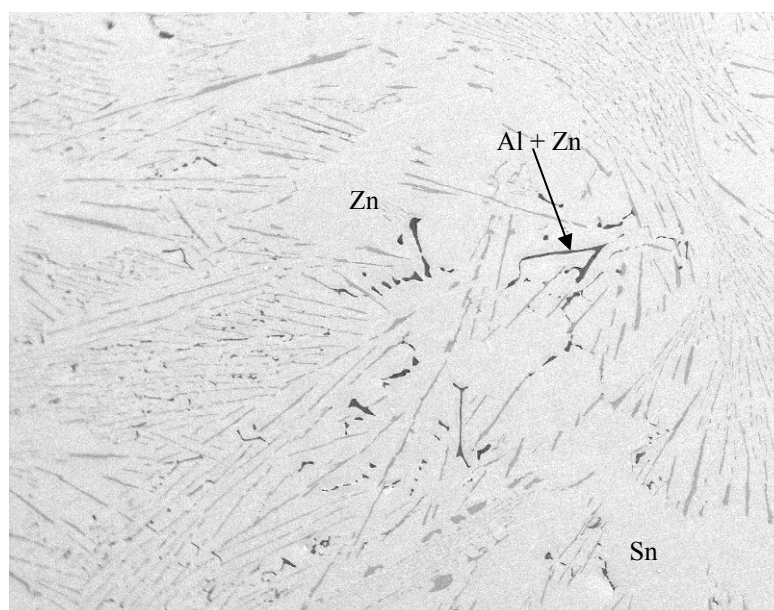
Na obr. 33 je makrostruktura vzorku 1N, kde je patrné lamelární eutektikum s dendritickými útvary při okraji vzorku. Chemické složení této slitiny dle navážky by mělo odpovídat ternárnímu eutektikum – viz obr. 8 s vyznačením polohy slitiny. Obr. 34 už ovšem odkrývá strukturu vzorku dostatečně. Lze zde vidět klasickou eutektickou strukturu složenou z drobných černých útvarů, šedých lamel (pravděpodobně Zn) a bílou plochu tvoří cín, kterého je ve slitině nejvíce. Ze srovnání chemických makroanalýz OES a ICP-AES v tab. 10, vyplývá poměrně dobrá shoda navzájem i s navážkou. Pouze zjištěný obsah hliníku je nižší. Detailní analýza jednotlivých fází získaná pomocí EDAX, včetně mikrostruktury získané pomocí SEI (viz obr. 35) se nachází v tab. 11. Při rtg. mikroanalýze vzorku 1N byly v mikrostruktuře zjištěny tři odlišné fáze. Světle šedá fáze odpovídá čistému cínu v němž se nachází lamely tmavší šedé barvy odpovídající čistému zinku, třetí drobná černá fáze odpovídala svým složením slitině (Al,Zn). Tato fáze byla u tohoto i u všech dalších vzorků analyzována vícekrát – u vzorku 1N např. 6krát – viz tab. 11.

Tab. 10 OES, ICP – AES analýzy vzorku 1N

Navážka [at. %]			Analýza OES [at. %]			Analýza ICP – AES [at. %]		
2,5 Al	85 Sn	12,5 Zn	1,6 Al	82,31 Sn	16,09 Zn	1 Al	88,61 Sn	10,39 Zn

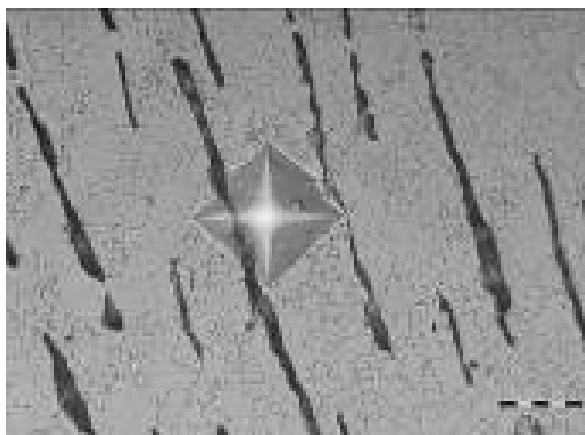
Tab. 11 Bodová EDAX analýza vzorku 1N

Fáze černá	1	2	3	4	5	6	průměr měření	tmavě šedá	světle šedá
Al [at.%]	95,37	91,9	93,56	86,34	87,25	90,69	90,98	-	-
Sn [at.%]	-	-	-	-	-	-	-	-	100
Zn [at.%]	4,63	8,1	6,44	13,66	12,75	9,31	9,02	100	-



Obr. 35 SEI struktury vzorku 1N s analyzovanými fázemi

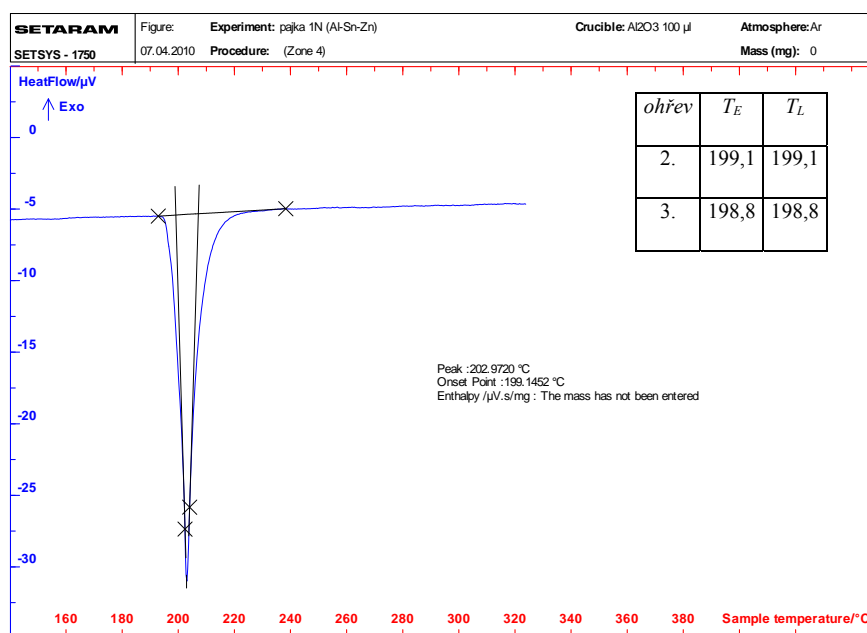
Z obr. 35 vyplývá, že celá plocha vzorku je tvořena eutektikem.



Obr. 36 Vpich měření tvrdosti vzorku 1N v oblasti cínu 13 HV 0,01

Průměrná

mikrotvrdost vzorku 1N z oblasti ternárního eutektika byla 15 HV 0,01.



Obr.37 DTA analýza při 2. ohřevu vzorku 1N (2,5 at.% Sn, 85 at.% Sn, 12,5 at.% Zn)

Z hlediska DTA analýzy dochází zde k jediné fázové přeměně, a to při teplotě 199,1 °C (2. měření), při 3. měření byla zjištěna teplota eutektické přeměny 198,8 °C. V literatuře autoři uvádí ternární eutektickou reakci: $L \rightleftharpoons (Al) + (Zn) + (Sn)$, a to při teplotě 196 - 198 °C [7]. Z hlediska DTA analýzy je odchylka teploty přeměny 1,7 °C poměrně malá. Dále uvádím pro srovnání údaje o složení ternárního eutektického bodu dle různých autorů. Autorka Friesová

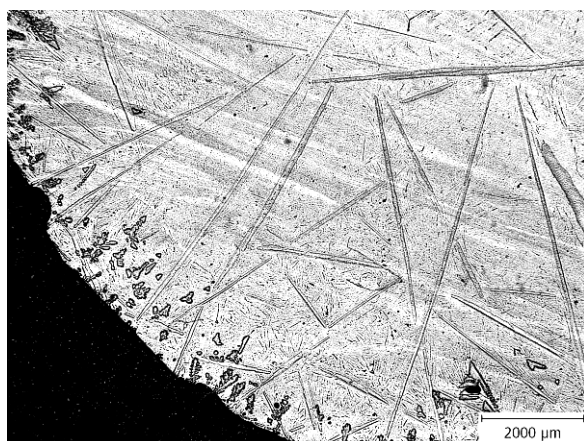
[8] uvádí nejnovější termodynamické výsledky studia eutektické reakce včetně složení pevných fází, odkud je patrný vznik slitiny (Al,Zn) o složení 94,4 at. % Al a 5,6 at. % Zn. Dle našich analýz byla nalezena stejná fáze o složení 91 at. % Al + 9 at. % Zn, což je ve velmi dobré shodě.

Tab. 12 Složení pevných fází v systému Al – Sn – Zn [7]

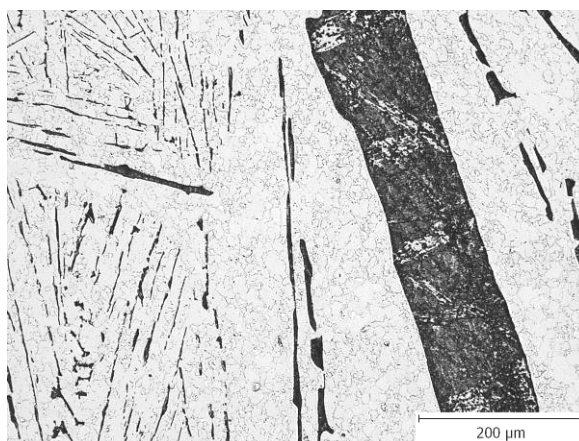
T [°C]	L	(Al) [at. %]	(Zn) [at. %]	(Sn) [at. %]	autor
196	L	3.1	10.7	86.62	[11Plu]
196	L	5.7	16.6	77.7	[23Los]
197.3	L	2.4	12.9	84.7	[68Pro]
198	L	2.5	15	82.5	[75Nay]
197	L	not specified			[81Vin2]
195.4	L	2.14	13.86	84.00	[91Fri]
	(Al)	94.41	5.59	0.00	[91Fri]
	(Zn)	0.60	99.35	0.05	[91Fri]
	Sn	0.65	0.61	98.74	[91Fri]

Mám-li hodnotit analýzy tohoto vzorku, potom mohu říci, že se naměřené obsahy kovů příliš neliší od navážky. V struktuře vzorku se objevují 3 fáze, bílá fáze Sn, Zn šedé jehlice a pak Al, který spolu se Zn tvoří černou fázi. Jedná se o ternární eutektickou strukturu, k eutektické reakci dochází dle DTA při teplotě okolo 199 °C. Při měření mikrotvrdosti se podařilo vždy vybrat místo, kde se nacházelo lamelární eutektikum. Průměrná hodnota mikrotvrdosti byla naměřena 15 HV 0,01.

5.1.2 Vzorek 3N - 4,87 Al, 70,40 Sn, 24,73 Zn [at.%] dle navážky



Obr. 38 Makrostruktura vzorku 3N



Obr. 39 Mikrostruktura vzorku 3N

Obr. 38 obsahuje makrostrukturu vzorku 3N, z tohoto obrázku ovšem nelze vyvodit žádné závěry, jelikož zde není jednoznačně zřejmé, zastoupení jednotlivých fází. Zjevné z obr. 38 je pouze to, že se na okraji nachází dendrity, které mohly vzniknout díky

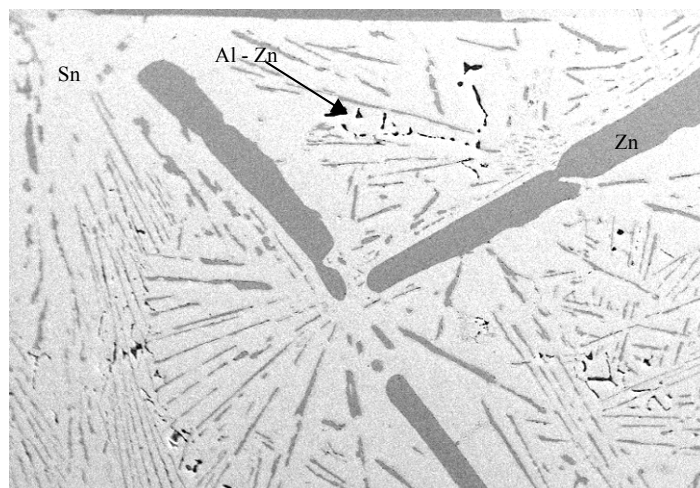
nehomogennímu ochlazování v celém objemu vzorku. Z obr. 39 už lze vyvodit jednoduché závěry, že se zde nachází 3 fáze, dlouhé jehlice Zn, menší černé částice nepravidelného tvaru Zn-Al a eutektikum, které jednotlivé fáze obklopuje a skládá se z Sn a menších Zn lamel. EDAX a SEI analýza jednotlivých fází je k nahlédnutí v tab. 14 a na obr. 40. Výsledky chemické analýzy OES a ICP – AES analýzy se nachází v tabulce 13.

Tab. 13 OES, ICP – AES analýzy vzorku 3N

Navážka [at. %]			Analýza ICP – AES [at. %]			Analýza OES [at. %]		
4,87 Al	70,40 Sn	24,73 Zn	1,5 Al	79,63 Sn	18,87 Zn	1,45 Al	75,28 Sn	23,27 Zn

Tab. 14 EDAX analýza vzorku 3N v bodech dle obr. 40

Fáze černá	1.	2.	3.	4.	5.	Průměr	šedá	bílá
Al [at.%]	90,96	91,05	89,73	88,54	89,33	89,93	-	-
Sn [at.%]	-	-	-	-	-	-	-	100
Zn [at.%]	9,04	8,95	10,27	11,46	10,67	10,07	100	-



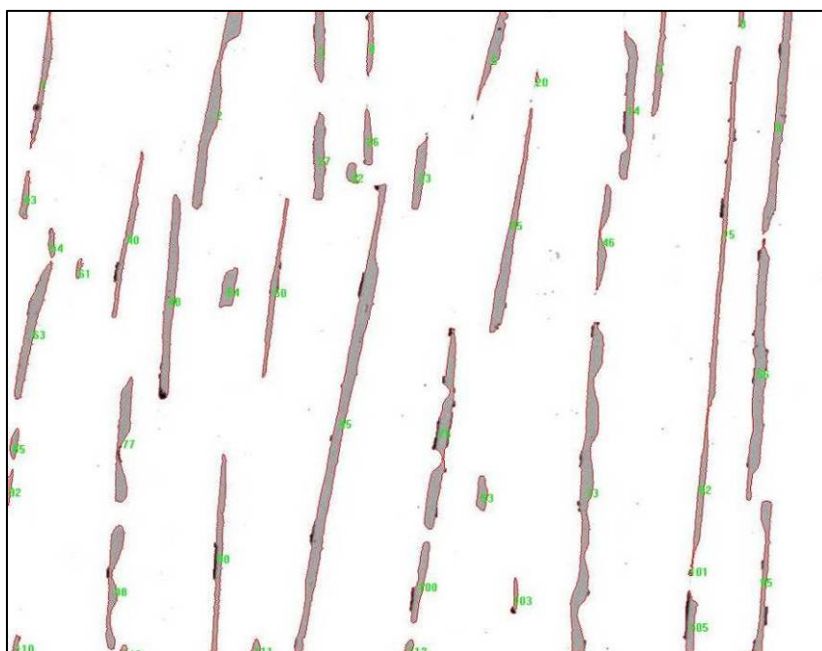
Obr. 40 Mikrostruktura (SEI) vzorku 3N s analyzovanými fázemi pomocí EDAX

Z obr. 40 je patrné, že černá Al-Zn fáze se zde vyskytuje méně často a v menších útvarech, než je tomu u fáze šedé Zn, která je zde jak ve formě velkých, tak malých jehliček. To je dáno složením vzorku, který má mnohem větší obsah Zn nežli vzorek 1N. Nejsvětlejší fáze mezi nimi je cín.



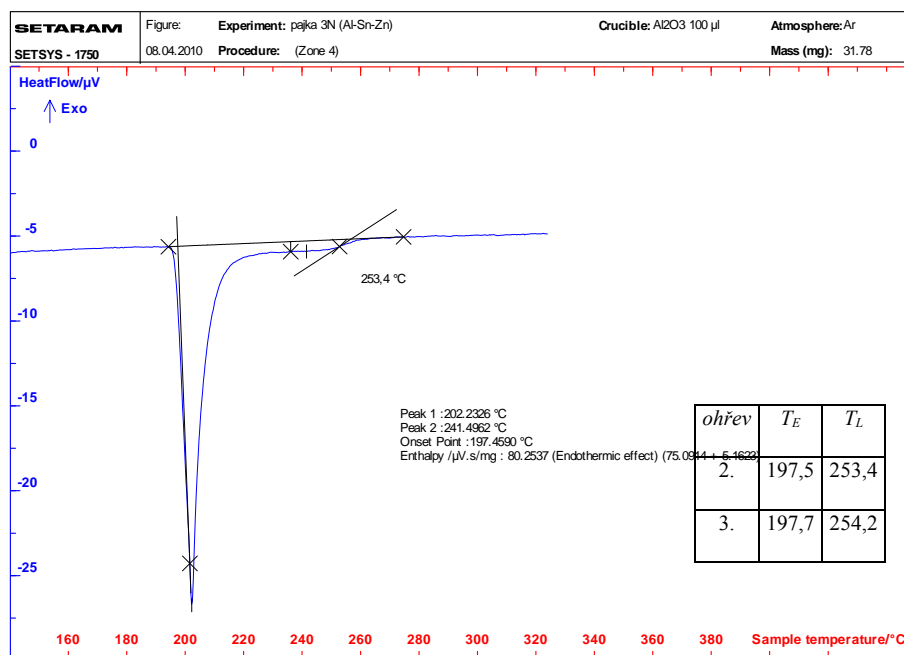
Obr. 41 Vpich měření mikrotvrdosti světlé fáze ve vzorku 3N

Průměrná mikrotvrdost eutektika s vysokým obsahem Sn je 16 HV 0,01.



Obr. 42 Detail eutektické struktury vzorku 3N: bílá matrice – Sn, šedá – Zn, na hranici Sn/Zn se vyskytují drobné Al – Zn částice.

Na základě obrazové analýzy byl zjištěn podíl šedé fáze Zn v eutektiku 9,3 obj. %.

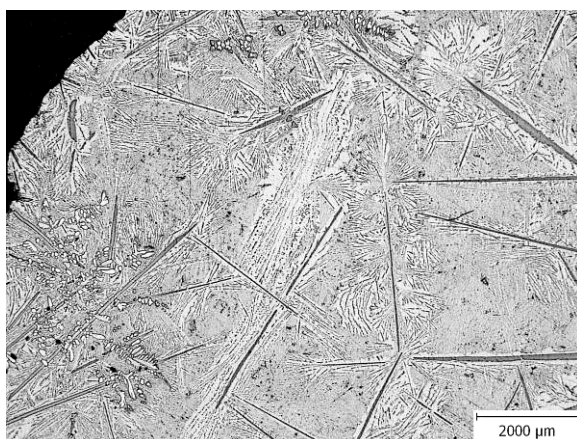


Obr. 43 DTA analýza při 2. ohřevu vzorku 3N

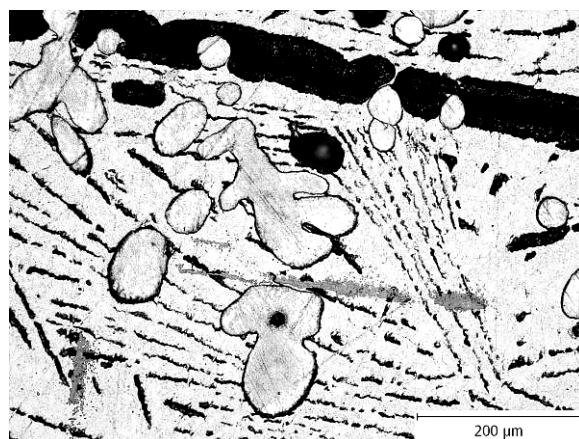
Z DTA analýzy lze vyčíst, že při teplotě 197,6 °C dochází k ternární eutektické reakci: $L \rightleftharpoons (Al) + (Zn) + (Sn)$, což je téměř ve shodě s tab. 12. Odchylka zde byla pouze 0,2 °C. Byla zjištěna teplota likvidu 253,4 °C (2. měření) a 254,2 °C (3. měření).

Složení vzorku 3N se v obsazích kovů podle analýz liší od navážky. OES analýza určila obsah Al o 3,3 at.% Al nižší, u obsahu Sn vznikla difference mezi navážkou a analýzou o 4,8 at.% Sn a u obsahu Zn byl rozdíl 1,46 at.% Zn. ICP – AES analýza určila procentuální rozdíly v obsazích kovů mezi navážkou a analýzou následovně: Al menší o 3,3 at.% Al, Sn větší o 9,2 at.% Sn a Zn nižší o 5,8 at.%. Výsledky analýz budou zřejmě ovlivněny velkou makronehomogenitou vzorku, která vznikla při daném režimu ochlazování slitiny v peci. Mikrostruktura tohoto vzorku obsahuje 3 fáze Al, Zn a Sn. Velké jehlice Zn vznikly primárně při krystalizaci slitiny, malé samostatné černé útvary Al-Zn byly též lokálně rozmístěné v objemu vzorku. Navíc bylo možno pozorovat nepatrné útvary (Al,Zn) nacházející se na povrchu jehlic Zn – viz obr. 42. Bílé převládající oblasti obsahují Sn v eutektiku s lamelami zinku. Objemový podíl Zn a Zn-Al v eutektiku byl 9,3 %.

5.1.3 Vzorek 10N – 9,9Al, 69,98Sn, 20,12Zn [at. %] dle navážky



Obr. 44 Makrostruktura vzorku 10N



Obr. 45 Mikrostruktura vzorku 10N

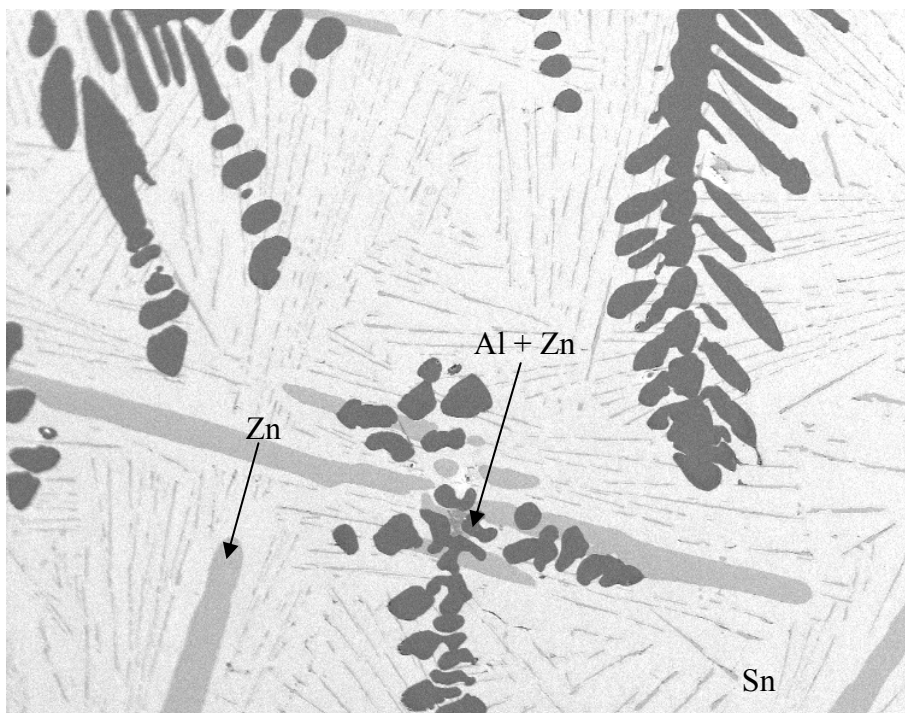
Na obr. 44 jsou vidět tmavě šedé jehlice Zn a v jejich blízkosti lze také pozorovat při bližším pohledu bílou fázi Sn, černá fáze zde není příliš patrná pouze drobné útvary v levém spodním rohu obrázku. Na témže obrázku se také nacházejí dendrity, jejichž poloha je při okraji vzorku a jsou dobře viditelné v levém spodním rohu obr. 44 a na vrchní části obrázku. Na obr. 45 mikrostruktury vzorku 10N se nachází dlouhá šedá jehlice Zn, eutektikum složené z jemných lamel Zn a bílé Sn fáze. Taktéž se na obr. 45 nachází rozvětvená zaoblená fáze (nejspíš dendritického původu), která bude pravděpodobně fází (Al, Zn). Mikroanalýzy OES, ICP-AES vzorku 10N jsou uvedeny v tab. 15. SEI a bodová EDA analýza jednotlivých fází je k nahlédnutí v obr. 46 a tab. 16.

Tab. 15 OES, ICP – AES analýzy 10N – 9,9Al, 69,98Sn, 20,12Zn [at. %]

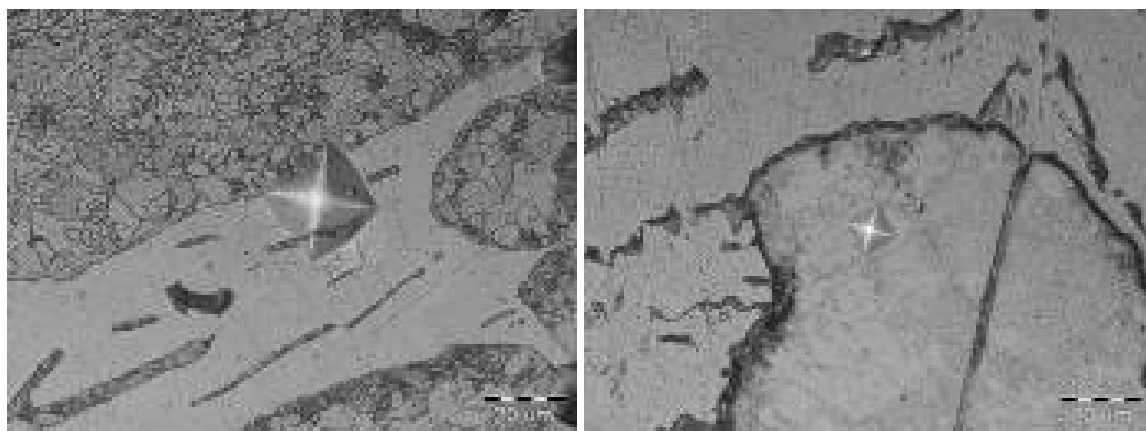
Navážka [at. %]			Analýza OES [at. %]			Analýza ICP – AES [at. %]		
9,90 Al	69,98 Sn	20,12 Zn	2,27 Al	76,88 Sn	20,85 Zn	2,54 Al	79,43 Sn	18,03 Zn

Tab. 16 EDAX analýza vzorku 10N – 9,9Al, 69,98Sn, 20,12Zn [at. %] v oblastech dle obr. 44

Fáze tmavá	1.	2.	3.	4.	5.	Průměr	šedá	bílá
Al [at. %]	92,88	92,84	91,68	90,59	90,90	91,79	-	-
Sn [at. %]	-	-	-	-	-	-	-	100
Zn [at. %]	7,12	7,16	8,32	9,41	9,1	8,21	100	-

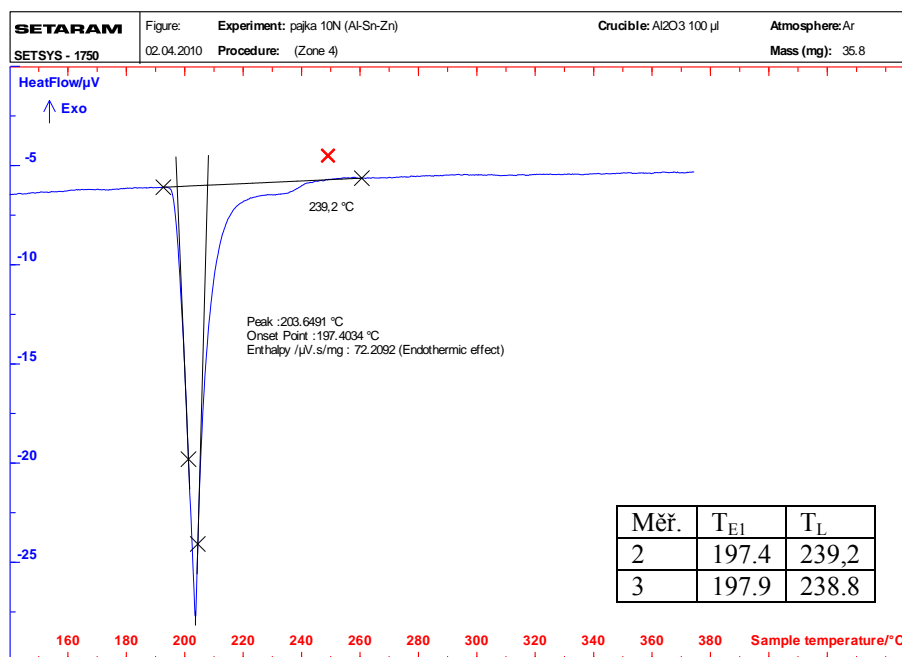


Obr. 46 Mikrostruktura (SEI) vzorku 10N s analyzovanými fázemi pomocí EDAX



Obr. 47 Mikrotvrdost světlé fáze 15 HV_{0,01} Obr. 48 Měření fáze ostrůvku 107 HV_{0,01}

Průměrná mikrotvrdost vzorku eutektika fáze byla 16 HV_{0,01}. Průměrná mikrotvrdost Al – Zn fáze činila 94 HV_{0,01}.

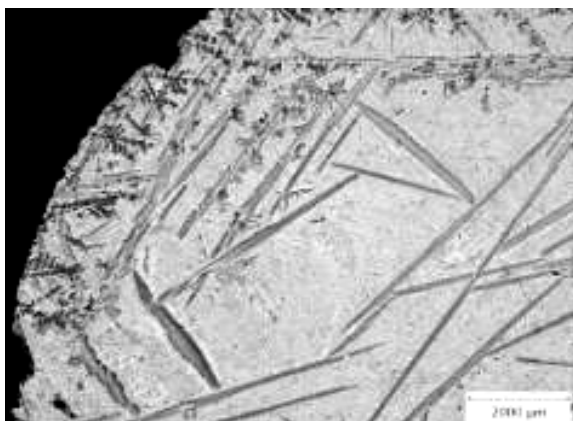


Obr. 49 DTA analýza při 2. ohřevu vzorku 10N

Dle DTA analýzy teplota ternární eutektické reakce u tohoto vzorku 10N pro 2. Ohřev je 197,4°C, pro ohřev 3. uvádí tab. 49 hodnotu 197,9 °C. Obě hodnoty dobře korespondují s literaturou, která uvádí interval 195,4 – 198 °C (viz tab. 12). Teplota likvidu je dle 2. ohřevu 239,2 °C, 3. ohřev ji stanovil na 238,8 °C. Nicméně ze záznamu DTA je patrná nepatrná změna termodynamického stavu při teplotě 260 °C – označeno bodem.

Struktura obsahuje tuhé roztoky jednotlivých kovů, až do teploty × ternární eutektické reakce 197,3°C. Při krystalizaci slitiny dochází primárně k vylučování Zn fáze v tavenině, ke které se sekundárně připojuje slitina Al' (tedy Al + Zn). Jedná se o Zn, který se rozpouští v Al. Tyto dvě fáze (Zn) + (Al, Zn) postupně rostou a ochuzují taveninu cínem, která se postupně svým složením přibližuje k ternárnímu eutektickému bodu. Přitom se dle diagramů na obr. 10, 11 a 12 jednak zmenšuje oblast existence taveniny a jednak s teplotou klesá i rozpustnost Zn v Al'. Nakonec se tavenina o eutektickém složení transformuje na tři fáze podle výše uvedené eutektické reakce. Na obr. 46 lze zřetelně vidět jednotlivé fáze i s popisem. Mikrotvrdość byla měřena na dvou fázích, průměrná mikrotvrdość ternárního eutektika byla 16 HV 0,01, pro fázi Al,Zn (viz obr. 48) byla zjištěna mnohem vyšší mikrotvrdość 94 HV 0,01.

5.1.4 Vzorek 12N – 7,02Al, 59,97Sn, 33,01Zn [at. %] dle navážky



Obr. 50 Vzorek 12N – Zn jehlice, eutektikum, dendrity (na okraji)



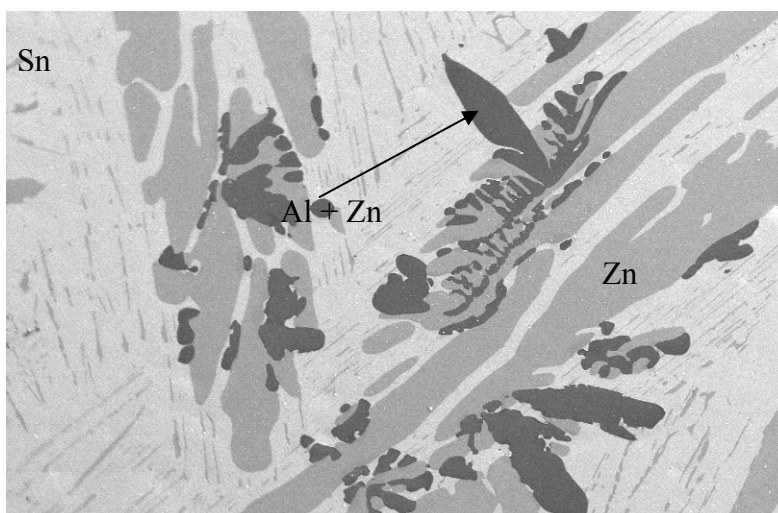
Obr. 51 Vzorek 12N - jehlice Zn, Al – Zn rozvětvená fáze, eutektikum

Tab. 17 OES, ICP – AES analýzy vzorku 12N

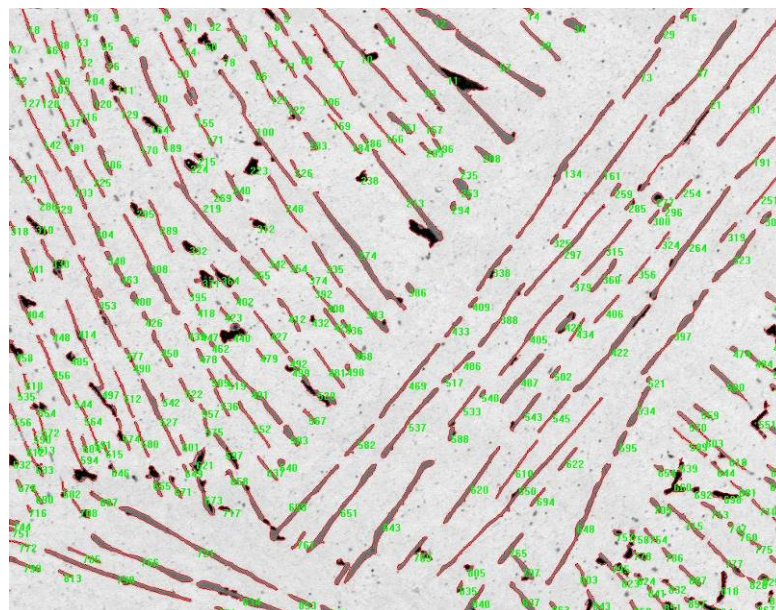
Navážka [at. %]			Analýza OES [at. %]			Analýza ICP – AES [at. %]		
7,02 Al	59,97 Sn	33,01 Zn	1,69 Al	64 Sn	34,31 Zn	3,78 Al	67,05 Sn	29,17 Zn

Tab. 18 EDAX analýza 12N – viz obr. 50

Fáze černá	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Průměr černá	Šedá jehlice	Bílá fáze
Al [at.%]	91,89	92,64	92,67	83,41	85,84	87,51	89,27	-	-
Sn [at.%]	-	-	-	-	-	-	-	-	100
Zn [at.%]	8,11	7,36	7,33	16,59	14,16	12,49	10,73	100	-



Obr. 52 Mikrostruktura (SEI) vzorku 12N s analyzovanými fázemi pomocí EDAX

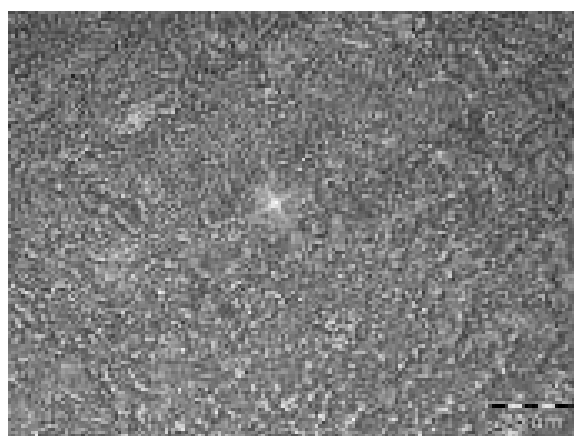


Obr. 53 Plošná obrazová analýza oblasti eutektika vzorku 12N

Struktura pájky obsahuje fáze Zn, Al-Zn a Sn fázi dle obr. 53. Na základě obrazové analýzy byl zjištěn podíl šedé fáze Zn v eutektiku 8,9 obj. %. Takto stanovené složení eutektika je ve shodě s tab. 12. Na obr. 53 je zřetelně patrné, že obě fáze Zn + (Al,Zn) se navzájem dotýkají, takže se vylučují při eutektické transformaci současně v matrici cínu.

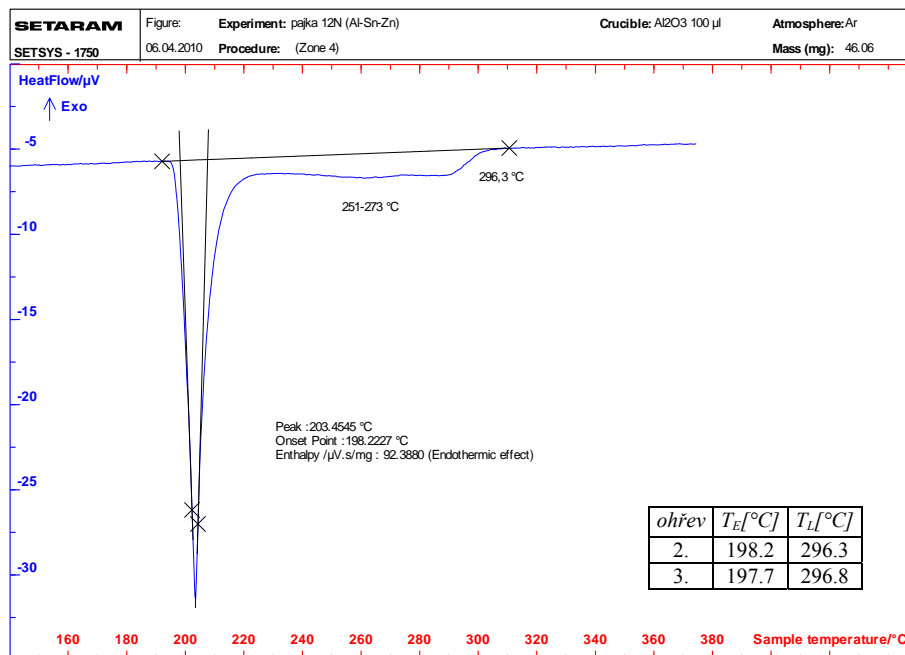


Obr. 54 vpich do Sn 15 HV 0,01



Obr. 55 vpich do Al – Zn šedé fáze 103HV 0,01

Průměrná hodnota mikrotvrdosti eutektika je 16 HV 0,01, naproti tomu oblast fáze Al – Zn má HV 0,01 = 96.



Obr. 56 DTA analýza při 2. ohřevu vzorku 12N

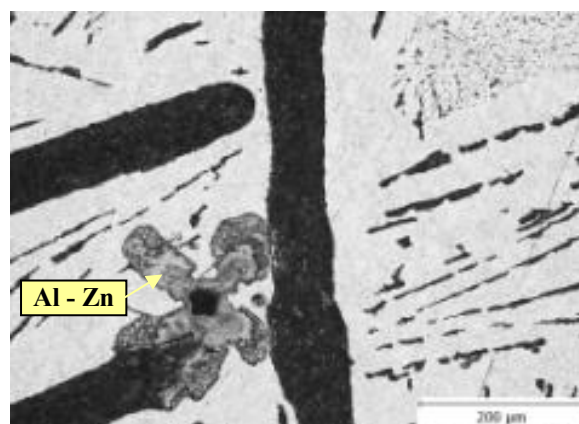
Dle 2. ohřevu DTA analýzy 12N vzorku dochází k ternární eutektické reakci při 198,2 $^{\circ}$ C, 3. ohřev udává teplotu 197,7 $^{\circ}$ C, což se dobře shoduje s literaturou. Teplota likvidu odpovídá dle vložené tabulky v obr. 56 hodnotě T_L = 296,5 $^{\circ}$ C, což bude konfrontováno později v diskusi. Při této teplotě s velkou pravděpodobností dochází rovněž primárně k vylučování zinku ve formě jehlic. Dále následuje tvorba fáze Al₃Zn, což lze vysvětlit poměrně dlouhou teplotní prodlevou na obr. 56 bez tepelného efektu. Po odčerpání převážné části Zn a Al dojde k eutektické ternární reakci podle fázového diagramu.

5.1.5 Vzorek 16N - 7Al, 50Sn, 43Zn [at.%] dle navážky

V dalším textu nebude uváděn tak detailní popis jako u předchozích vzorků, neboť struktury budou analogické. Pouze stručně upozorním na odchylky v chování dané slitiny.



Obr. 57 Vzorek 16N s jehlicemi Zn



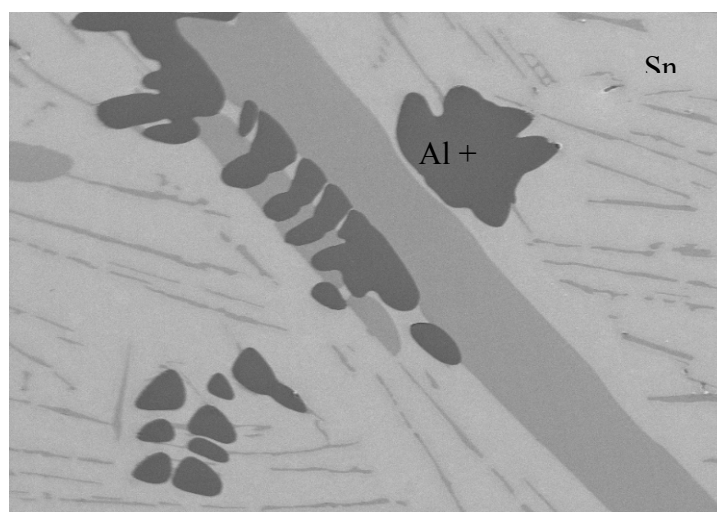
Obr. 58 Vzorek 16N – jehlice Zn, eutektikum a fáze Al-Zn

Tab. 19 Navážka, ICP-AES, OES analýzy vzorku 16N

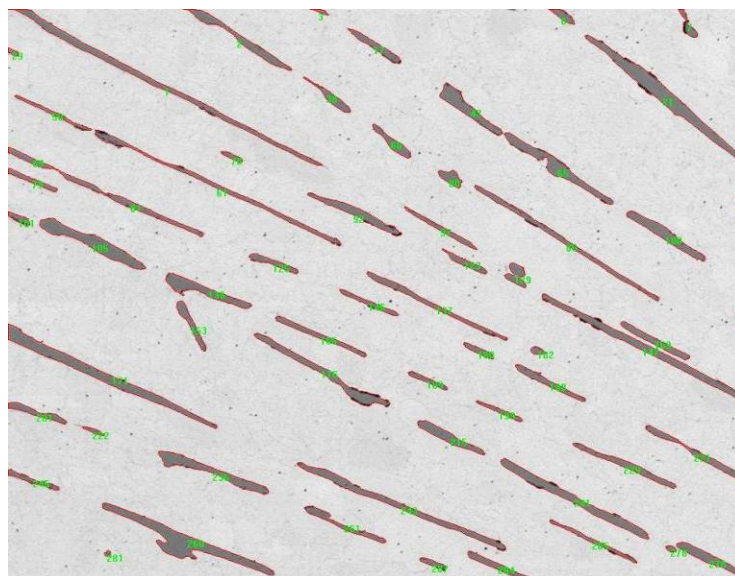
Navážka [at. %]			Analýza ICP – AES [at. %]			Analýza OES [at. %]		
7 Al	50 Sn	43 Zn	7,06 Al	51,25 Sn	41,69 Zn	6,83 Al	54,16 Sn	39,01 Zn

Tab. 20 Edax analýza vzorku 16N - 7Al, 50Sn, 43Zn [at.%]

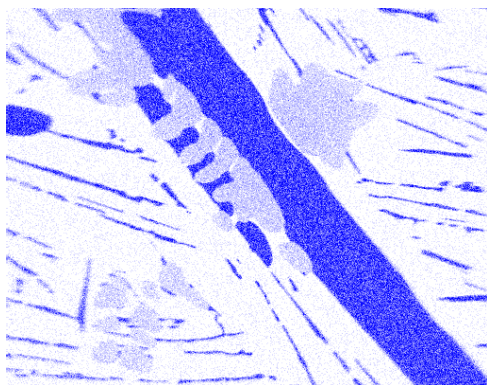
Fáze: Al,Zn	1.	2.	3.	4.	5.	průměr	šedá	bílá
Al [at.%]	90,94	89,56	89,38	86,67	85,28	88,42	-	-
Sn [at.%]	-	-	-	-	-	-	-	100
Zn [at.%]	9,06	10,44	10,62	13,33	14,72	11,58	100	-



Obr. 59 EDAX a SEI strukturní a fázové analýzy vzorku 16N



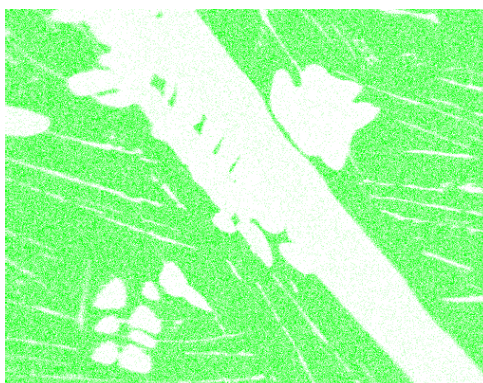
Obr. 60 Plošná obrazová analýza oblasti eutektika vzorku 16N (podíl fáze Zn + (Al,Zn) v eutektiku je 9,6 obj. %. Průměrná mikrotvrdost eutektika byla naměřena 15 HV 0,01.



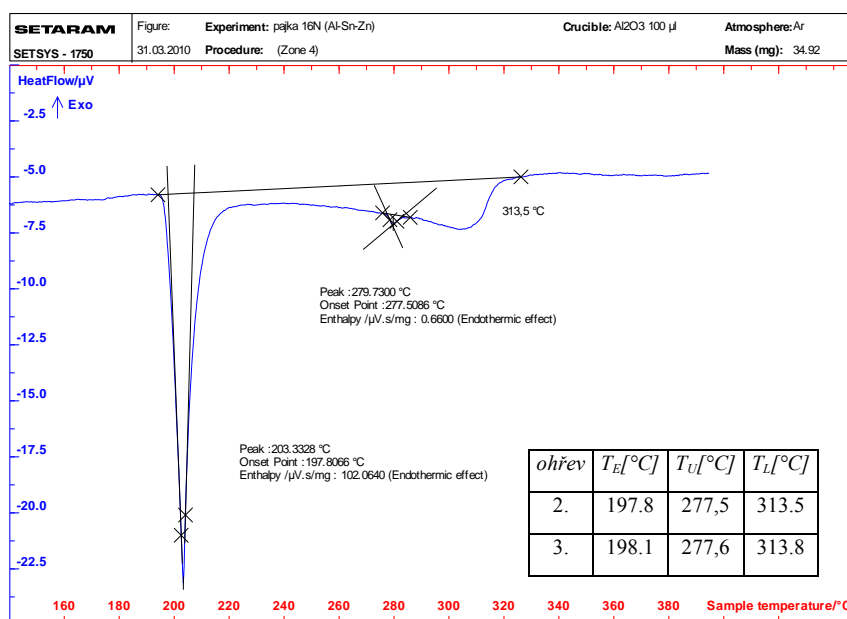
Obr. 61 rtg mapa Zn vzorku 16N



Obr. 62 rtg mapa Al vzorku 16N



Obr. 63 rtg mapa Sn vzorku 16N



Obr. 64 DTA analýza pro 2. ohřev u vzorku 16N

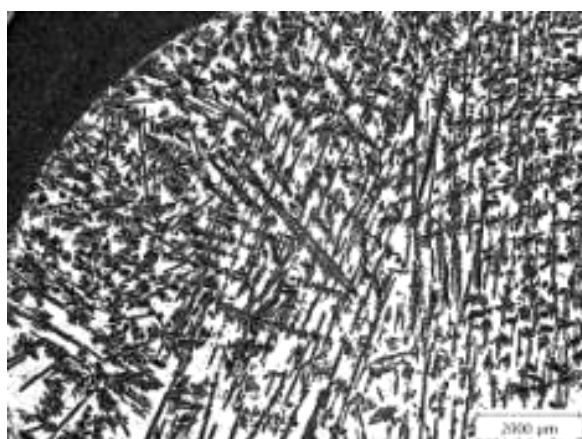
Charakter DTA analýzy pro 2. ohřev vzorku 16N je uveden na obr. 64, vložená tabulka udává také významné hodnoty teplot fázových přeměn ternární slitiny Al – Sn – Zn. Z uvedené tabulky lze vyčíst, že všechny teploty jsou shodné. Rozdíl je zde pouze v desetinách °C. V této DTA analýze se poprvé objevuje pík, který charakterizuje unvariantní reakci probíhající při teplotě T_U , také ji uvádím ve vložené tabulce obr. 64. T_U se v obou ohřevech od sebe liší pouze o 0,1 °C a jsou ve shodě s autory z tab. 1. Teplota likvidu se také nachází v již zmiňované tabulce z obr. 64 a odpovídá hodnotě $T_L = 313,6$, což bude později konfrontováno v diskuzi. Při ochlazování této slitiny se bude primárně vylučovat Zn ve formě jehlic. Dále následuje tvorba Al-Zn fáze, což lze vidět na obr. 59 bez tepelného efektu. Po odejmutí převážné části Al a Zn dochází k ternární eutektické reakci. Na základě plošné obrazové analýzy z obr. 60 byl zjištěn podíl šedé fáze Zn v eutektiku 9,6 obj. %.

5.1.6 Vzorek 22N – 20,05Al, 45,15Sn, 34,8Zn [at. %] dle ICP - AES analýzy

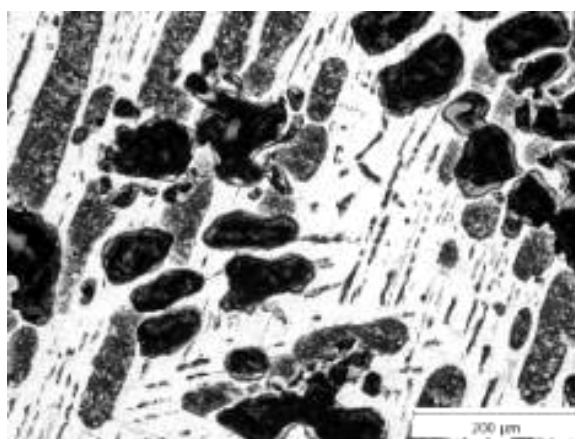
Tab. 21 OES, ICP - AES analýzy vzorku 22N – 20,05Al, 45,15Sn, 34,8Zn [at. %]

Navážka [at. %]			Analýza OES [at. %]			Analýza ICP – AES [at. %]		
24,91 Al	40,02 Sn	35,07 Zn	15,29 Al	50,78 Sn	33,93 Zn	20,14 Al	45,12 Sn	34,74 Zn

Rozdíly mezi původně zamýšlenou navážkou a analýzami jsou způsobeny chybnou navážkou vzorků. Proto je slitina 22N uváděna v ternárním diagramu na obr. 8a v kap. 5.1 dle analýzy ICP-AES. K podobným nesrovnalostem došlo i u dalších vzorků 21N a 23N.



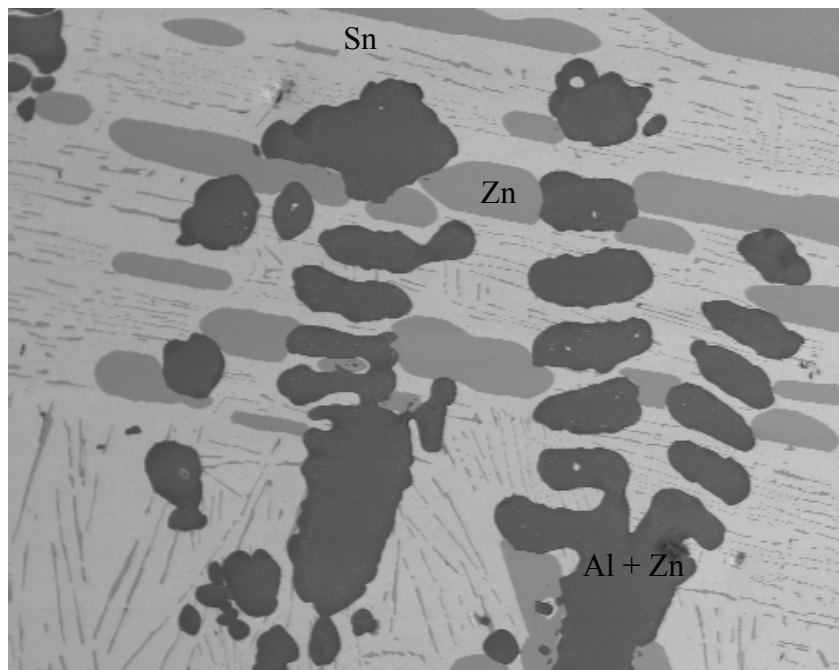
Obr. 65 Vzorek 22N – s jehlicemi Zn
drobná, černá fáze Al - Zn



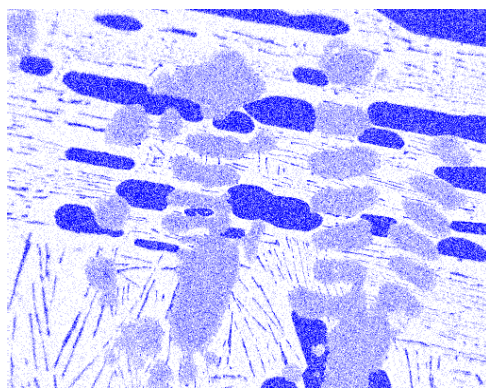
Obr. 66 Vzorek 22N - jehlice Zn, eutektikum a
kapkovitá fáze Al-Zn

Tab. 22 EDAX analýza vzorku 22N

Fáze Al, Zn	1.	2.	3.	4.	5.	průměr	šedá	bílá
Al [at.%]	85,28	83,06	82,61	84,08	85,82	84,17	-	-
Sn [at.%]	-	-	-	-	-	-	-	100
Zn [at.%]	14,72	16,94	17,39	15,92	14,18	15,83	100	-



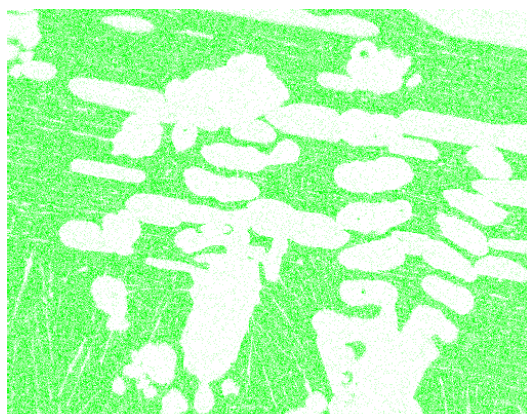
Obr. 67 EDAX a SEI mikrostruktura vzorku 22N s analyzovanými fázemi



Obr. 68 rtg mapa Zn

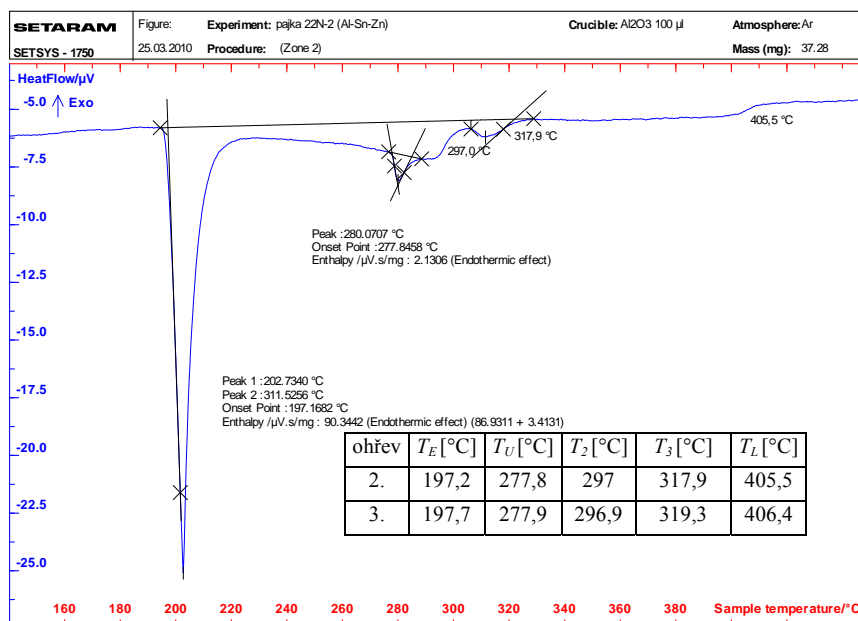


Obr. 69 rtg mapa Al

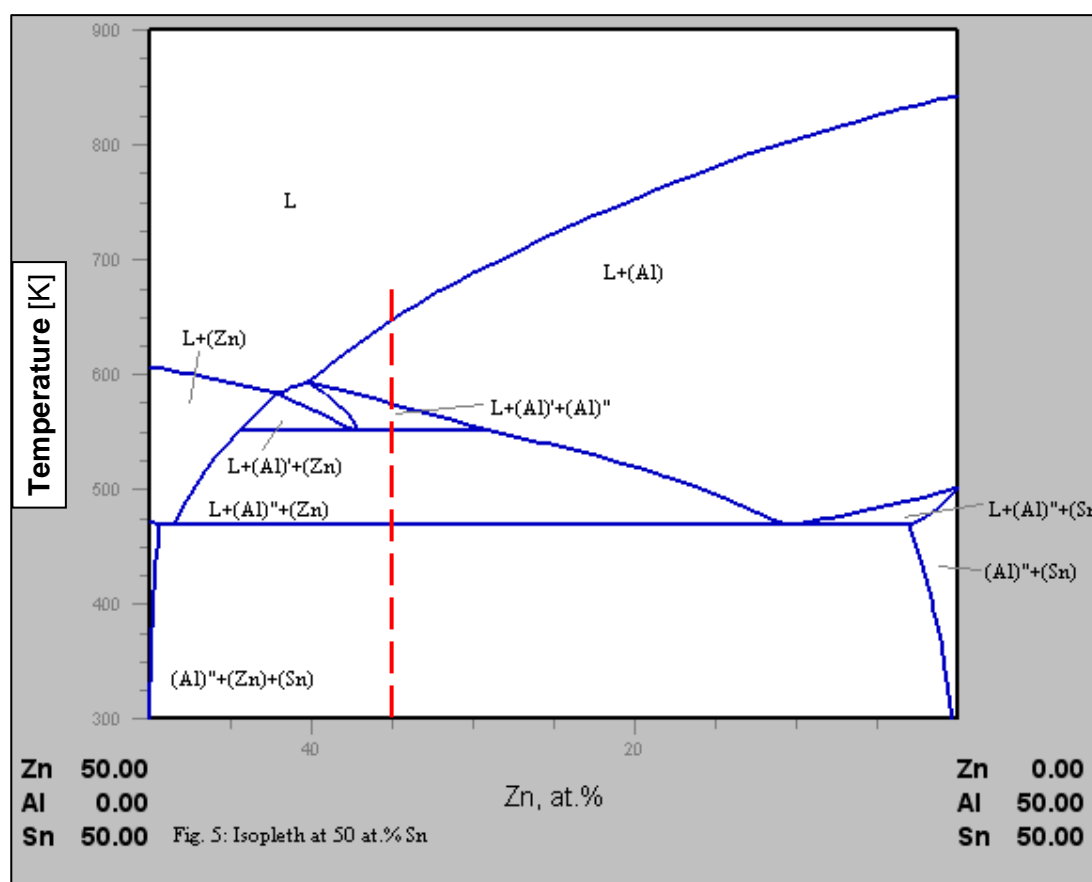


Obr. 70 rtg mapa Sn

Průměrná hodnota mikrotvrdosti tmavé Al - Zn fáze byla naměřena 81 HV 0,01, průměrná hodnota mikrotvrdosti Sn - Zn eutektika fáze je 18 HV 0,01.

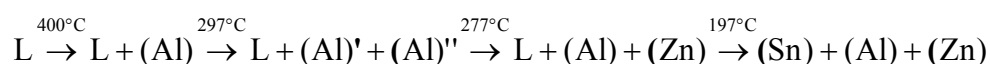


Obr. 71 DTA analýza při 2. ohřevu vzorku 22N

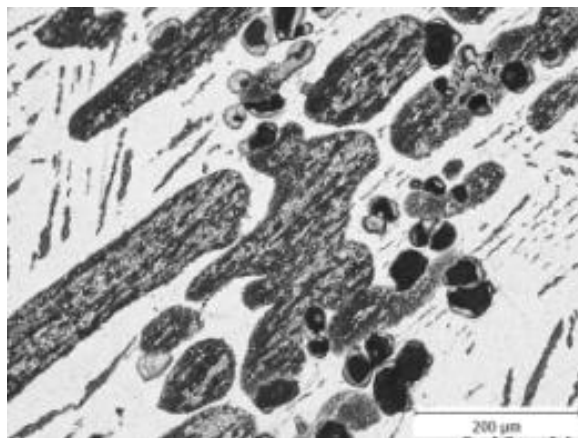
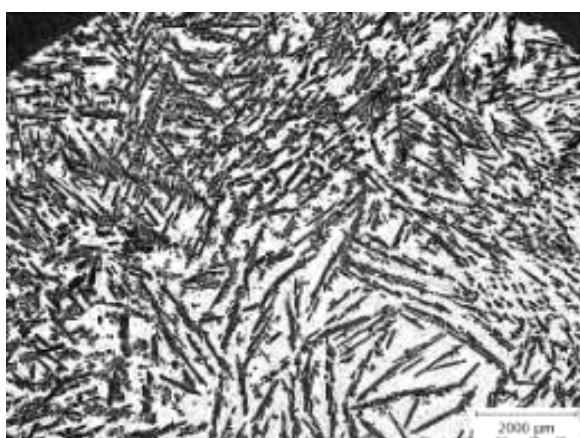


Obr. 72 Izoplety v systému Al – Sn – Zn pro 50 at.% Sn [13]

Výsledky DTA analýzy jsou uvedeny na obr. 71 a ve vložené tabulce. Zde se nachází hodnoty teploty eutektické T_E i unvariantní T_U , další zjištěné teploty T_2 , T_3 a teploty likvidu T_L . Při konfrontaci výsledků DTA s polytermickým řezem S. Friesové [8], který byl sestaven pro 50 at.% Sn (obr. 72) na základě termodynamických výpočtů z experimentálních výsledků dřívějších autorů, bylo zjištěno následující: Teploty T_E i T_U mají výbornou shodu, teplota likvidu z DTA je o 15 °C vyšší než uvádí Friesová. Rozdíl může být způsoben nepřesností chemické analýzy OES, která určila nižší obsah Al ve vzorku než ICP-AES, kromě toho zde může hrát roli i chemická makronehomogenita slitiny, ke které došlo při krystalizaci slitiny. Rozdíl teplot u T_L je však v toleranci. Další teplota, označená jako T_2 je zcela totožná s obr. 72. Teplota T_3 vyznačená v obr. 71 v diagramu nebyla na obr. 72 nalezena. Zde se jedná asi o začátek nové reakce, kdy vzniká dvoufázová oblast $Al' + Al''$. Závěrem lze konstatovat, že při ochlazování slitiny, což je podloženo strukturními, chemickými a termickými analýzami, dochází k následujícím reakcím:



5.1.7 Vzorek 23N – 15,59Al, 43,68Sn, 40,72Zn [at.%] (dle ICP - AES analýzy)

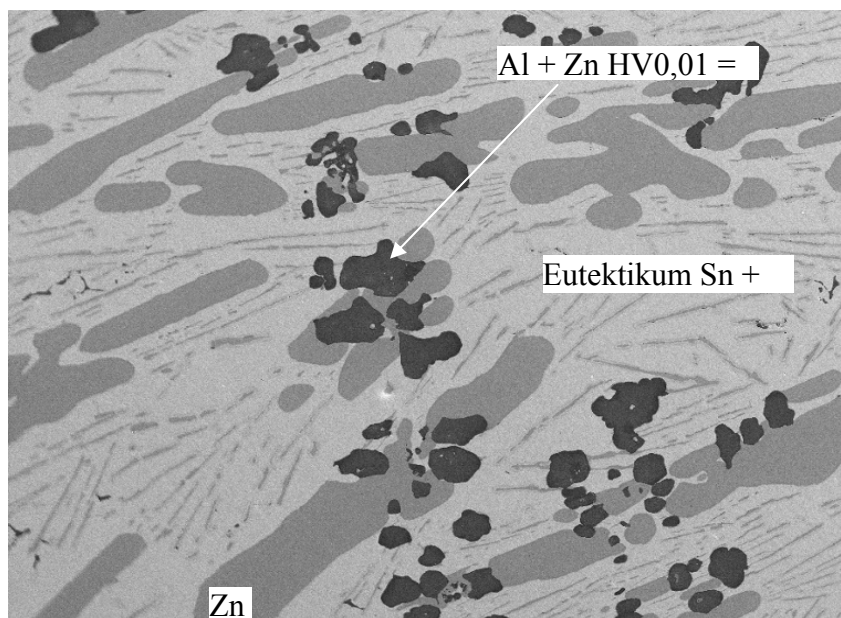


Obr. 73 Vzorek 23N – jehlice Zn, eutektikum Obr. 74 Vzorek 23N – Zn jehlice, eutektikum, kapkovitá fáze Al – Zn

Tab. 23 Navážka, ICP-AES a OES analýzy vzorku 23N

Navážka [at. %]			Analýza ICP - AES [at. %]			Analýza OES [at. %]		
18,13	39,9	41,97	15,59	43,68	40,72	8,85	51,3	39,85
Al	Sn	Zn	Al	Sn	Zn	Al	Sn	Zn

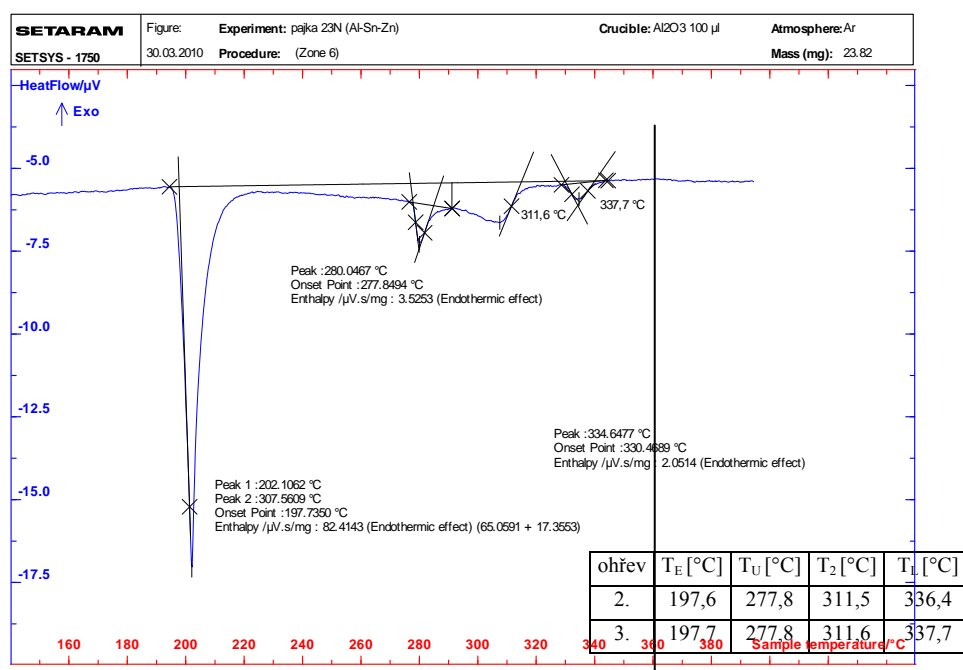
Z chemických analýz v tab. 23 vyplývá značný rozdíl v koncentracích Al oproti navážce i mezi oběma metodami chemických analýz. Proto bude obtížné určit správnou pozici slitiny v ternárním diagramu.



Obr. 75 Charakter identifikovaných fází vzorku 23N (analýza BSE a EDAX)

Tab. 24 EDAX analýza fází vzorku 23N

Fáze černá	1.	2.	3.	průměr	šedá	bílá
Al [at.%]	89,03	89,38	86,42	88,28	-	-
Sn [at.%]	-	-	-	-	-	100
Zn [at.%]	10,97	10,62	13,58	11,72	100	-



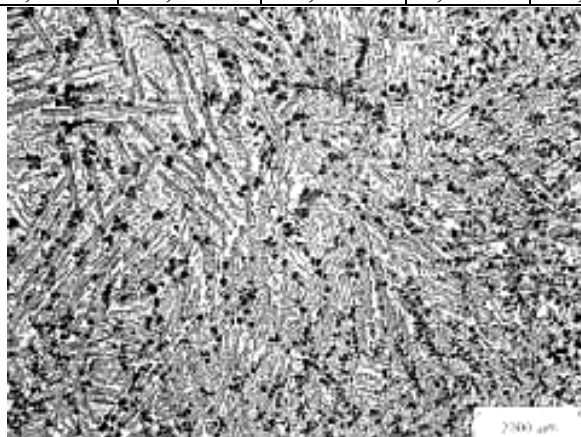
Obr. 76 DTA analýza při 3. ohřevu vzorku 23N

Oba ohřevy z DTA analýzy jsou uvedeny v tabulce, která je vložena do obr. 76. Nachází se zde T_E , T_U , T_2 a T_L . Chování slitiny při krystalizaci bude obdobné jako u předchozího vzorku 22N, protože se zde vyskytují podobné reakce pouze při jiných teplotách T_2 a T_L . Při krystalizaci budou vznikat také analogické fáze při stejných reakcích. Teploty T_E a T_U souhlasí velmi přesně s dříve zjištěnými teplotami eutektické a invariantní reakce. Makro- i mikrostrukturní rozbor fází vzorku 23N je velmi podobný slitině 22N. Zde by bylo nutno dlouhodobým žíháním v inertní atmosféře vzorek homogenizovat a znovu podrobit chemickým a strukturním analýzám.

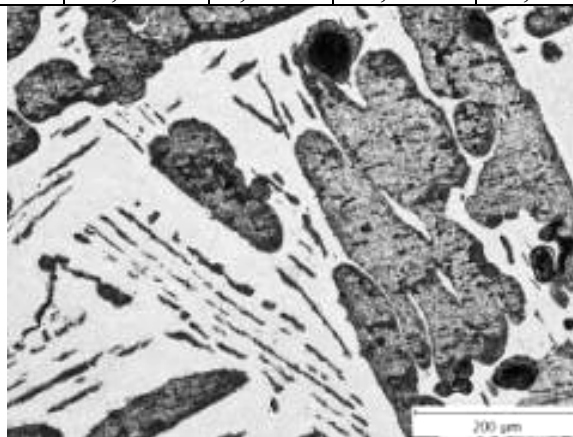
5.1.8 Vzorek 15N – 9,19Al, 38,99Sn, 51,82Zn [at. %] dle navážky

Tab. 25 Navážka, ICP-AES, OES analýzy vzorku 15N

Navážka [at. %]			Analýza OES [at. %]			Analýza ICP – AES [at. %]		
9,19 Al	38,99 Sn	51,82 Zn	5,47 Al	54,3 Sn	40,23 Zn	7,26 Al	43,96 Sn	48,78 Zn



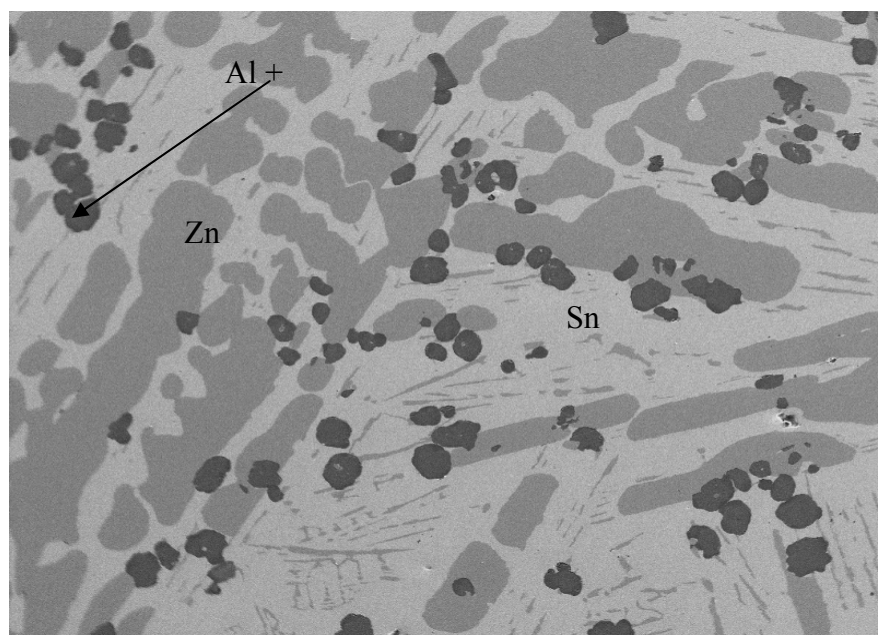
Obr. 77 Makrostruktura vzorku 15N



Obr. 78 Mikrostruktura vzorku 15N

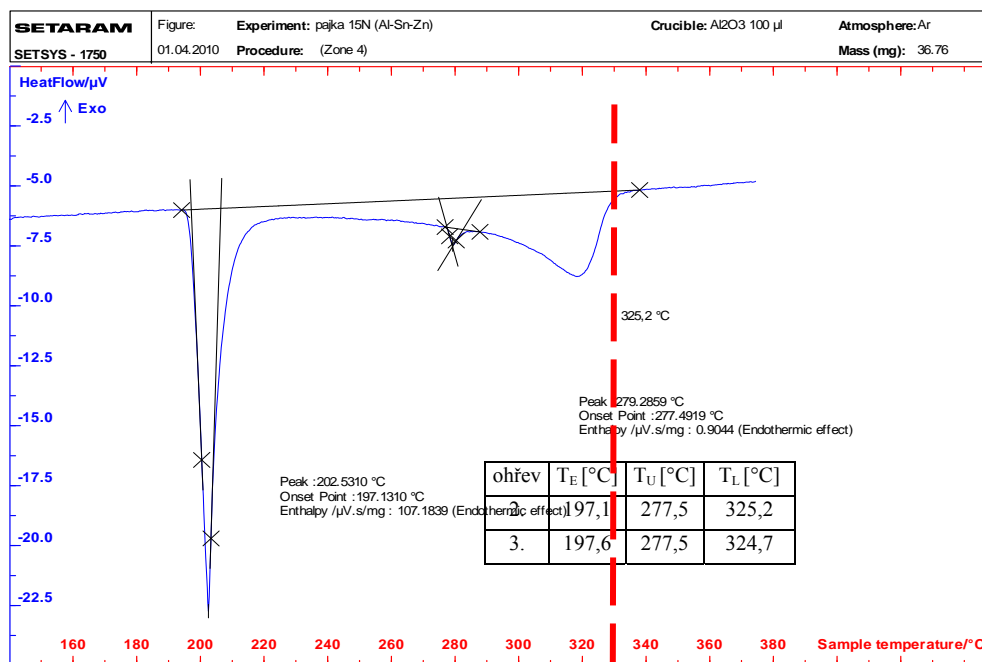
Tab. 26 EDAX analýza fází vzorku 15N

Fáze černá	1.	2.	3.	4.	5.	průměr	šedá	bílá
Al [at. %]	84,7	84,01	83,43	80,7	83,09	83,1	-	-
Sn [at. %]	-	-	-	-	-	-	-	100
Zn [at. %]	15,3	15,99	16,57	19,3	16,91	16,9	100	-

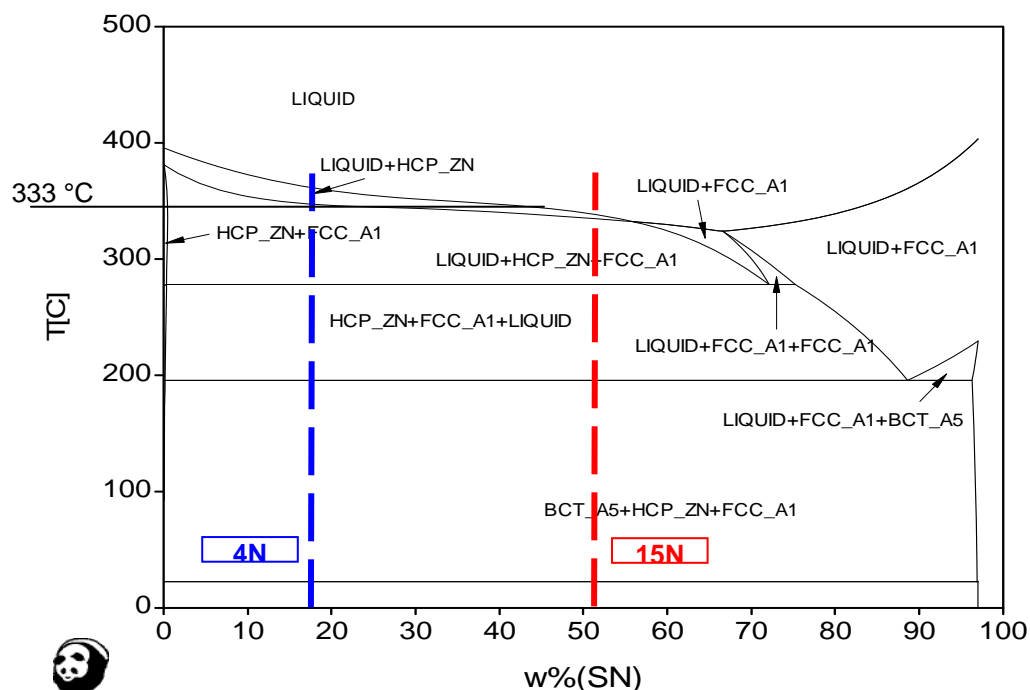


Obr. 79 SEI a EDAX analýza fází vzorku 15N

Průměrná hodnota mikrotvrdosti Al - Zn černé fáze byla 83 HV 0,01. Chemické složení fáze Al' (tj. Al + Zn) dle analýzy EDAX přesně odpovídá binárnímu fázovému diagramu pro rozpustnost Zn v Al při teplotě eutektoidní reakce 277 °C – viz obr. 7. Z obr. 78 a 79 je patrné, že oproti předchozím slitinám ubývá fáze Al + Zn, na úkor fáze (Zn). Eutektikum je stále přítomné.

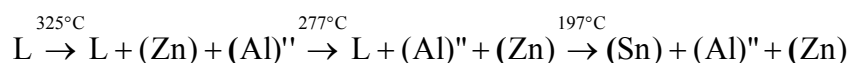


Obr. 80 DTA analýza pro 2. ohřev vzorku 15N



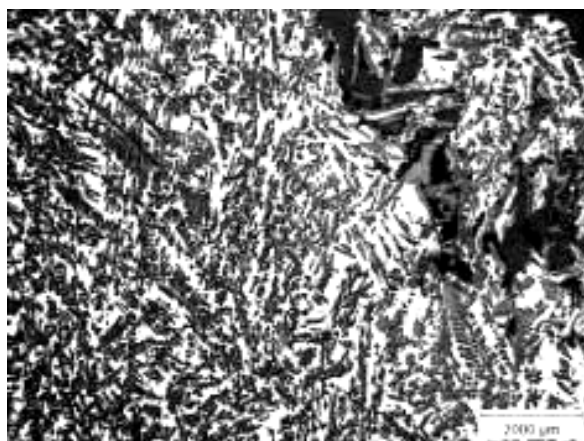
Obr. 81 Polytermický řez ternárním systémem Al – Sn – Zn pro 3 hm. % Al [14] s vyznačením složení slitiny 15N

Také u vzorku 15N jsou v případě DTA analýzy uvedeny v tabulce na obr. 80 teploty transformací při jednotlivých ohřevech. Zde byly identifikovány pouze 3 fázové přeměny. Srovnáním termodynamicky vypočteného polytermického řezu systémem Al – Sn – Zn [11] - viz obr. 81 a obr. 14 s výsledky DTA vyplývá v tomto případě výborná shoda z hlediska teploty likvidu (obr. 80). [14] uvádí teplotu likvidu $T_L = 333\text{ °C}$, dle [8] je $T_L = 323\text{ °C}$, my jsme zjistili $T_L = 325\text{ °C}$. Od této teploty T_L dochází při ochlazování slitiny 15N postupně k následujícím transformacím:

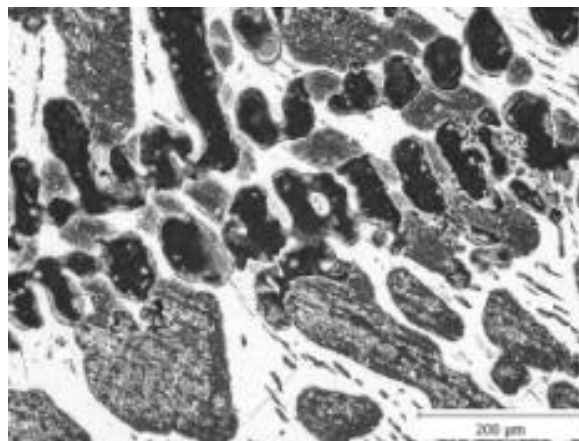


Této posloupnosti odpovídají i nalezené fáze při strukturní a rtg. mikroanalýze.

5.1.9 Vzorek 21N – 22,36Al, 29,18Sn, 48,46Zn [at. %](dle ICP - AES analýzy)



Obr. 82 Makrostruktura vzorku 21N



Obr. 83 Mikrostruktura vzorku 21N

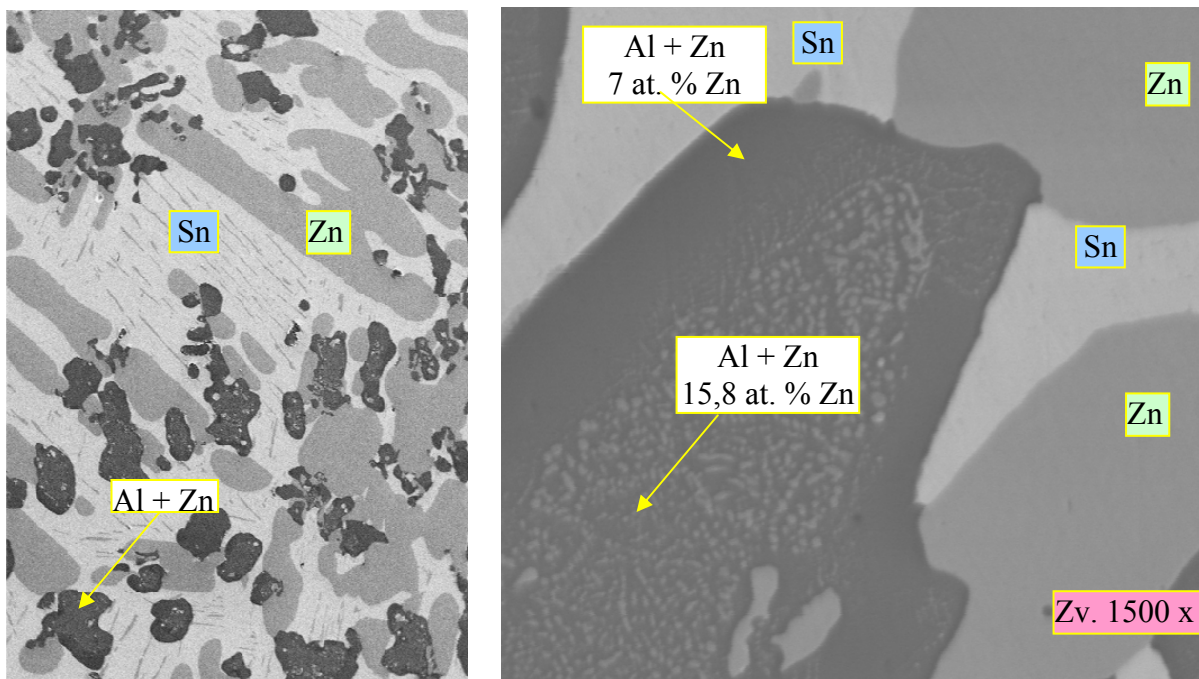
Na obr. 82 makrostruktury vzorku lze vidět šedou jehlicovitou fází, která je zde hojně zastoupena, dále černou zaoblenou a bílou fází, která se nachází mezi ostatními dvěma. Na obr. 83 jsou všechny 3 fáze patrné zřetelněji. Celková chemická analýza i analýzy jednotlivých fází jsou uvedeny v tab. 27 a 28.

Tab. 27 Navážka, ICP-AES, OES analýzy vzorku 21N

Navážka at. %			Analýza ICP – AES at. %			Analýza OES at. %		
15,23Al	19,93Sn	64,84Zn	22,36Al	29,18Sn	48,46Zn	14,49 Al	36,21 Sn	49,30 Zn

Tab. 28 Analýza fází ve vzorku 21N dle EDAX

Černá fáze	Al-Zn průměr Obr. 84 a)	Al-Zn okraj Obr. 84 b)	Al-Zn střed Obr. 84 b)	Šedá Zn Obr. 84 a)	Bílá Sn Obr. 84 a)
Al [at.%]	84,2	92,9	84,2	-	-
Sn [at.%]	-	-	-	-	100
Zn [at.%]	15,8	7,1	15,8	100	-

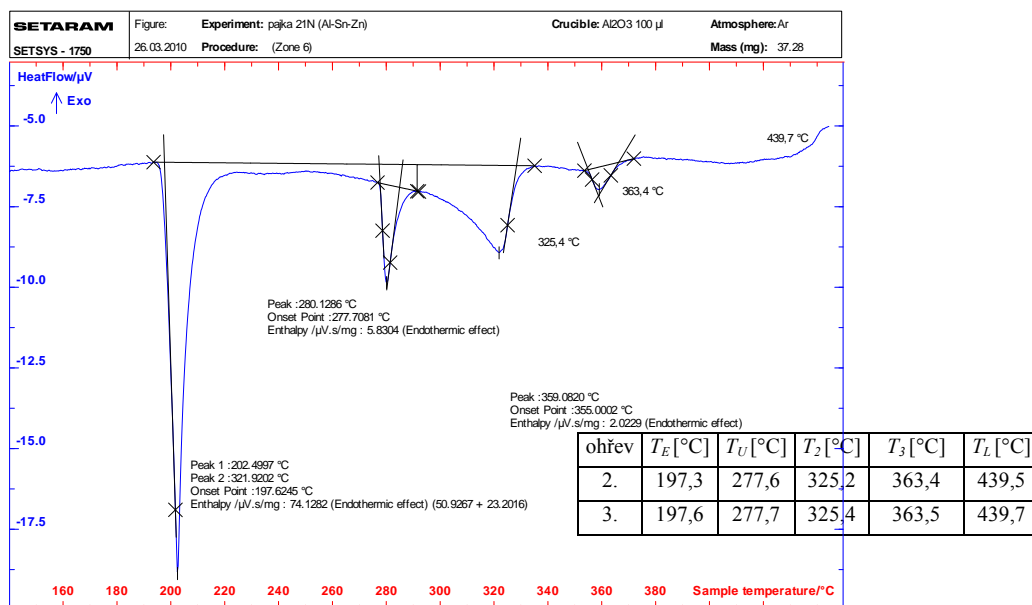


a)

b)

Obr. 84 SEI a EDAX analýza fází ve vzorku 21N. Bylo pozorováno, že tmavé částice nejsou homogenní. Uprostřed útvaru byly pozorovány světle šedé částice s vyšším obsahem Zn (viz tab. 28), jejichž složení odpovídá dle binárního diagramu Al – Zn přesně rozpustnosti Zn v Al' při eutektoidní reakci $Al'' = Al' + (Zn)$.

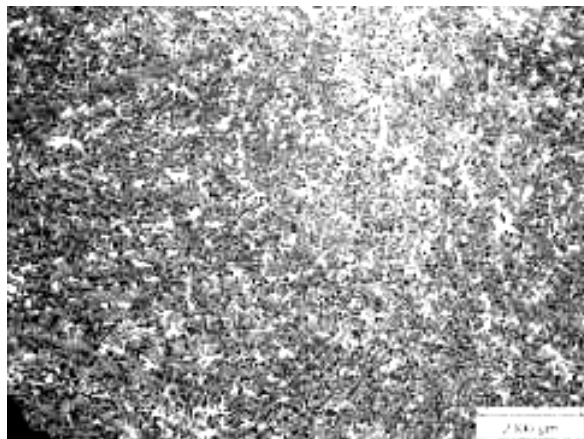
Průměrná hodnota mikrotvrdosti bílé fáze byla 17 HV 0,01 a černé fáze 87 HV 0,01.



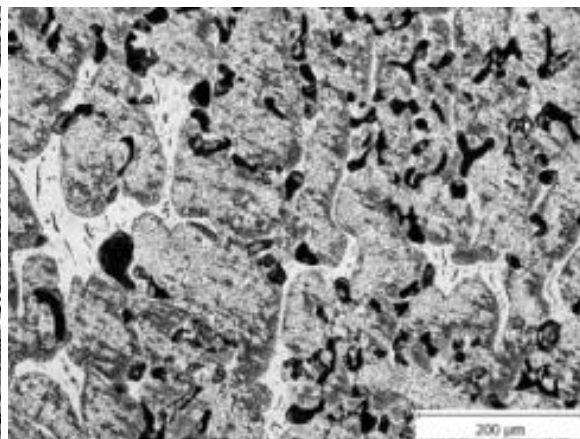
Obr. 84 DTA analýza vzorku 21N při 3. ohřevu

Zakreslením všech tří složení slitiny 21N (dle navážky i analýz OES a ICP-AES) do projekce likvidu na obr. 8a v úvodu kap. 5 je patrné, že zjištěná teplota likvidu 439,6 °C z DTA neodpovídá izotermám, na kterých jednotlivé body leží. Proto doporučuji provést nové chemické analýzy po dlouhodobém žhání tohoto vzorku.

5.1.10 Vzorek 4N – 9,92Al, 10,04Sn, 80,04Zn [at. %] dle navážky



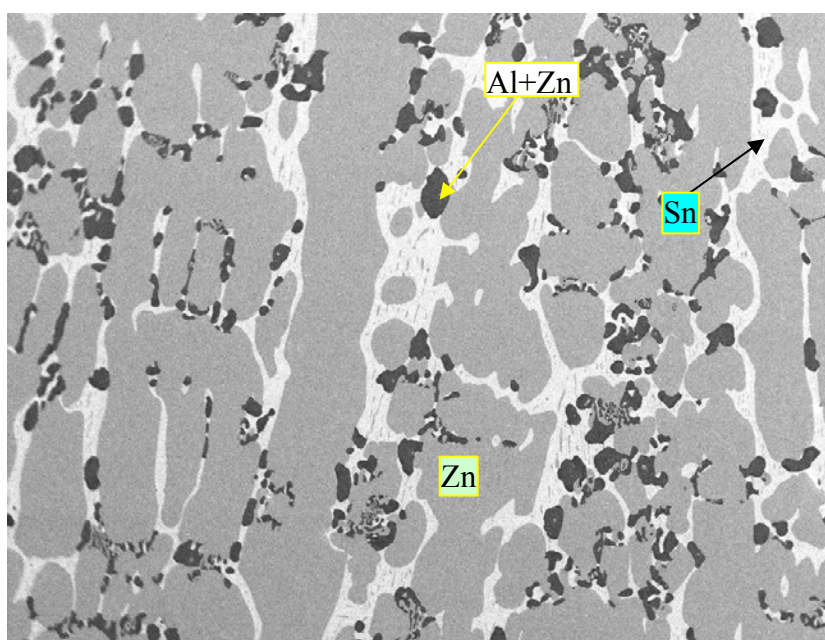
Obr. 85 Makrostruktura vzorku 4N



Obr. 86 Mikrostruktura vzorku 4N

Tab. 29 Navážka, ICP-AES a OES analýzy vzorku 4N

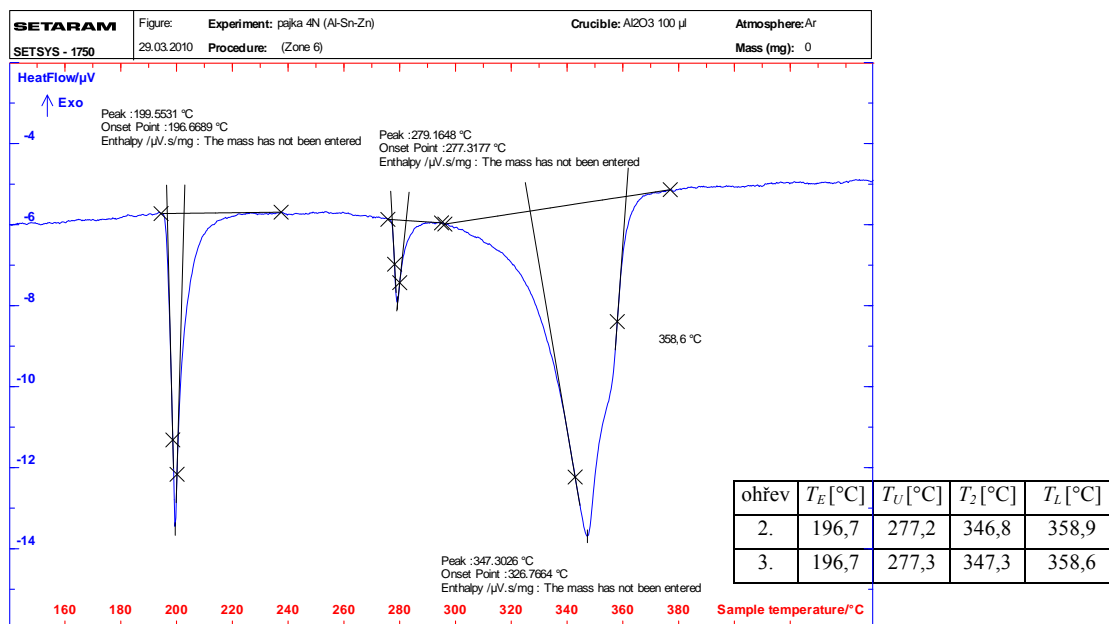
Navážka at. %			Analýza OES at. %			Analýza ICP – AES at. %		
9,92 Al	10,04 Sn	80,04 Zn	12,85 Al	16,52 Sn	70,63 Zn	10,2 Al	13,5 Sn	76,35 Zn



Obr. 87 EDAX analýza fází vzorku 4N s analyzovanými fázemi

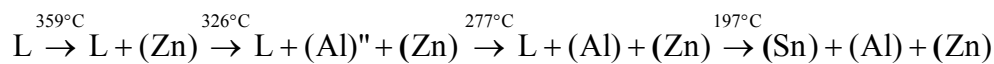
Tab. 30 EDAX analýza fází vzorku 4N

Fáze tmavá	1.	2.	3.	4.	5.	průměr	šedá	bílá
Al [at.%]	85,12	83,81	83,76	81,7	84,18	83,73	-	-
Sn [at.%]	-	-	-	-	-	-	-	100
Zn [at.%]	14,88	16,19	16,24	18,3	15,82	16,27	100	-



Obr. 88 DTA analýza při 3. ohřevu vzorku 4N

DTA analýzou určená teplota ternární eutektické reakce je 196,7 °C a teplota unvariantní reakce 277,3°C. Teplota likvidu $T_L = 358,7$ °C a další teplota $T_2 = 347$ °C vyhovují nejlépe chemickému složení slitiny 4N určenému metodou ICP-AES, což je zakresleno v obr. 81 modrou čarou, i když zde uvedený polytermický řez odpovídá 3 hm. % Al místo 4 hm. % Al, které bylo zjištěno chemickou analýzou ICP-AES. Obě teploty T_L i T_2 perfektně vyhovují. Odtud plyne, že při ochlazování této slitiny musí proběhnout následující reakce:

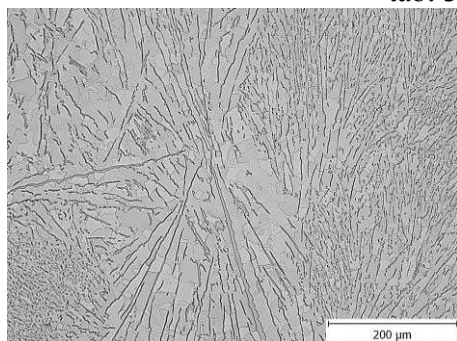


5.2 Výsledky provedených analýz na vzorcích nových typů slitin

Zde jsou uvedeny výsledky provedených analýz u jednotlivých slitin nových typů bezolovnatých pájek.

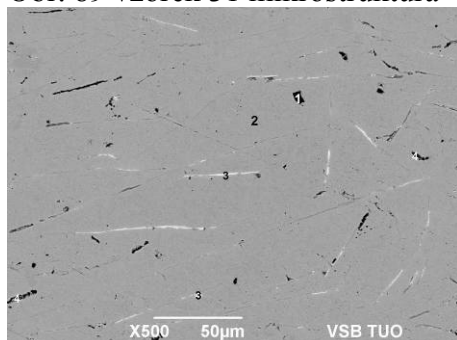
5.2.1 Vzorek 31 – 1,2 Bi, 14,8 Mg, 84 Sn [at.%] dle navážky

tab. 31 OES (bez kalibrace na Mg), ICP-AES analýzy vzorku 31



[at.%]	Bi	Mg	Sn
Navážka	1,2	14,8	84
OES	1,86	?	98,14
ICP-AES	1,48	2,85	95,66

Obr. 89 vzorek 31 mikrostruktura

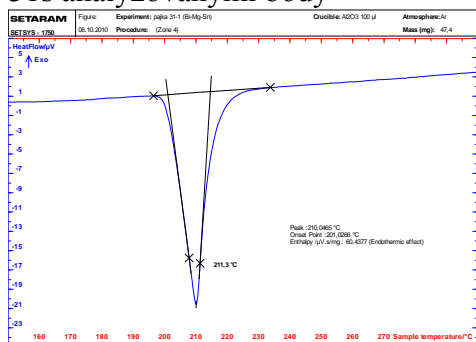


tab. 32 EDAX vzorku 31

vz. 31	O [at.%]	Mg [at.%]	Si [at.%]	Sn [at.%]	Bi [at.%]	HV0,01
plošná	-	1,60	1,85	94,33	2,21	-
1	-	-	89,72	10,28	-	13
2	-	-	-	99,79	0,21	22
3	45,85	-	-	13,30	40,85	1193
3	44,75	-	-	6,79	48,47	1248
4	70,59	17,02	-	9,41	2,98	13
4	55,76	4,14	-	36,13	3,97	13
4	67,23	16,38	-	14,56	1,83	18
5	48,39	-	-	11,31	40,30	11

Obr. 90 SEI EDAX analýza vzorku

31s analyzovanými body



Obr. 91 DTA analýza vzorku 31

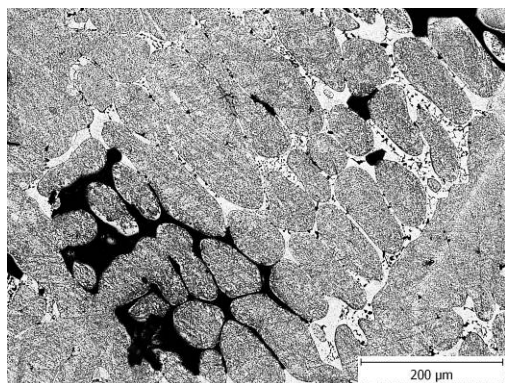
tab. 33 teploty stanovené DTA analýzou

Ohřev	T _E [°C]
2.	201
3.	201

Poznámky: Mikrostruktura vzorku 31 odpovídá eutektickému složení. Značné disproporce mezi navážkou a analýzou ICP-AES. EDAX našel v minoritních fázích kyslík (pravděpodobně oxidy MgO), proto složení nalezených fází neodpovídá očekávaným fázím Mg₃Bi₂ + Mg₂Sn + (βSn) dle diagramu na obr. 22, 23 a tab. 5. Dle DTA nastává eutektická přeměna při 201 °C.

5.2.2 Vzorek 32 – 3,3 Mg, 7,7 Sn, 89 Zn [at.%] dle navážky

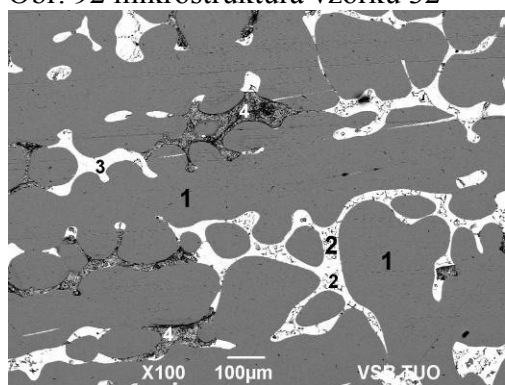
Tab. 34 OES, ICP-AES analýzy vzorku 32



[at.%]	Mg	Sn	Zn
Navážka	3,3	7,7	89
OES	Bez kal. standardu		
ICP-AES	3,1	9,7	87,2
Zn HV	52		
Eut. HV	21		
tmavá. Fáz.HV	414		

Obr. 92 mikrostruktura vzorku 32

Tab. 35 EDAX vzorku 32



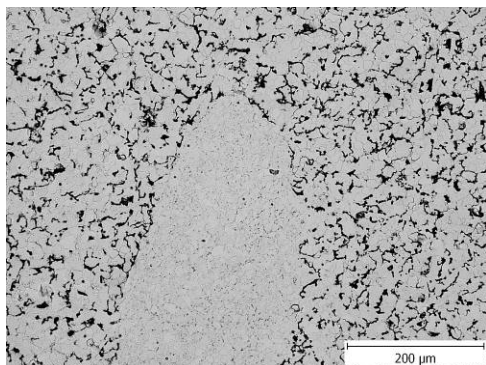
vz. 32	O [at.%]	Mg [at.%]	Zn [at.%]	Sn [at.%]
1	-	-	100	-
1	-	-	100	-
2	-	-	5,487	94,513
2	-	-	9,491	90,509
3	-	-	1,202	98,798
4	61,585	8,584	1,41	28,422
4	68,103	14,181	0,782	16,933

Obr. 93 SEI EDAX analýza vzorku 32 s analyzovanými body

Poznámky: ICP-AES analýza našla větší obsah Sn než je tomu u navážky. Z mikrostruktury vzorku 32 vyplývá existence tří fází: šedá Zn fáze zde převažuje, protože Sn je ve složení spolu s Mg minoritní. Dále bylo z obr. 92 zjištěno eutektikum Sn-Zn s vysokým obsahem Sn (oblast 2 – EDAX). Podle diagramu se má struktura skládat z $Mg_2Sn + (\beta Sn) + (Zn)$. Rtg. analýza EDAX zjistila v minoritních fázích kyslík – oblast 4 na obr. 93 - pravděpodobně oxidy MgO. Tato skutečnost zamezila ověření existence očekávané fáze Mg_2Sn ve struktuře. Analýza DTA bude provedena později.

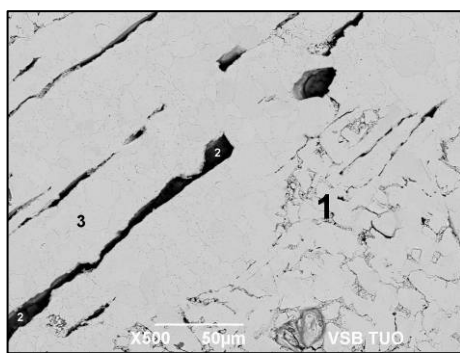
5.2.3 33 – 7,4 Mg, 81,1 Sn, 11,5 Zn [at.%] dle navážky

Tab. 36 OES (bez kalibrace na Mg), ICP-AES analýzy



[at.%]	Mg	Sn	Zn
Navážka	7,4	81,1	11,5
ICP-AES	5,4	83,9	10,7
HV 0,01	10		

Obr. 94 Mikrostruktura vzorku 33 Tab. 37 EDAX vzorku 33



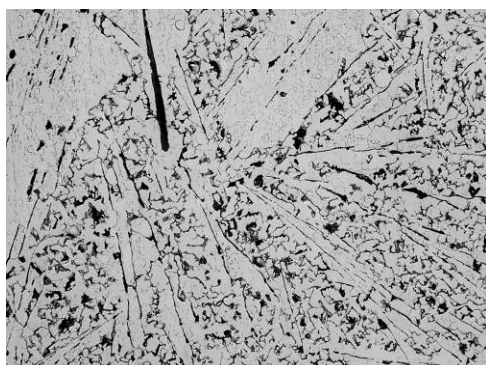
Vz. 33	C [at.%]	O [at.%]	Mg [at.%]	Ca [at.%]	Zn [at.%]	Sn [at.%]
1	-	-	-	-	-	100
2	49,602	31,374	0,442	0,734	16,116	1,733
2	43,395	35,913	1,126	0,591	16,253	2,723
3	-	-	-	-	-	100
1	-	-	-	-	-	100
2	29,761	35,819	0,193	-	26,167	8,059
Plošná	-	-	-	-	0,897	99,103

Obr. 95 EDAX vzorku 33

Poznámky: Podle ternárního diagramu na obr. 20 a tab. 4 by u vzorku 33 měly vznikat při eutektické reakci 3 fáze: $Mg_2Sn + (\beta Sn) + (Zn)$. Plošná analýza EDAX potvrzuje přítomnost cínu v matrici (oblasti 1 a 3 na obr. 95 a tab. 37). Další identifikovanou fází je oblast 2, kde však byly identifikovány složité sloučeniny s vysokým obsahem uhlíku a kyslíku. Oxidace Mg je pochopitelná, přítomnost uhlíku a vápníku je nevysvětlitelná. Proto nelze tento vzorek považovat za vhodný pro další studium. Doporučení: Připravit vhodnou technologii předslitiny Sn - Mg, např. eutektického složení, tj. cca 90 at. % Sn. Je zde však problém s intermetalickou sloučeninou Mg_2Sn , která je křehká a má vysokou teplotu tání: 770,5 °C. Fáze (Zn) nebyla jako samostatná ve struktuře vůbec nalezena.

5.2.4 34 – 9,6 Mg, 90,4 Sn, 0 Zn [at. %] dle navážky

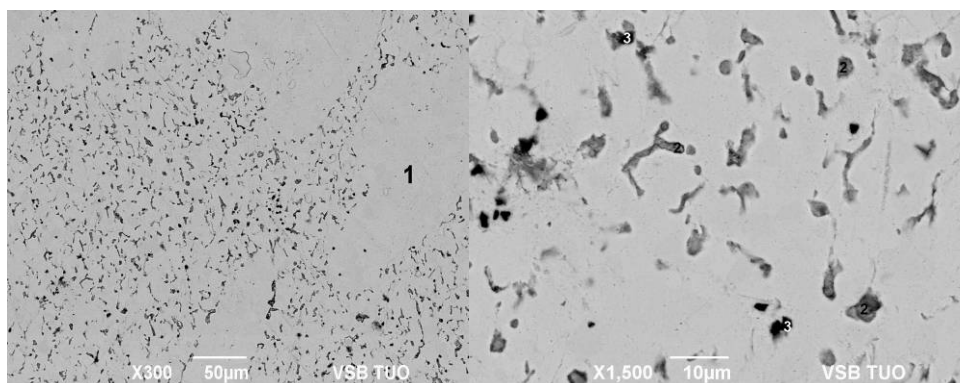
Tab. 38 OES (bez kalibrace na Mg), ICP-AES analýzy



[at.%]	Mg	Sn	Zn
Navážka	9,6	90,4	0
ICP-AES	6,3	93,7	0
HV 0,01	9		

Obr. 96 mikrostruktura vzorku 34 Tab. 39 EDAX vzorku 34

Vz. 34	C [at.%]	O [at.%]	Mg [at.%]	Sn [at.%]
plošná	-	-	1,50	98,50
1	-	-	-	100,00
2	-	63,10	0,79	36,11
2	-	59,04	1,14	39,82
2	-	48,97	1,84	49,19
3	94,18	-	0,16	5,66
3	97,01	-	0,15	2,84

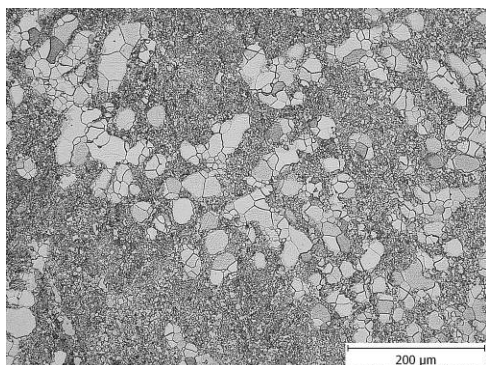


Obr. 97 EDAX analýza vzorku s označením fází vzorku 34

Poznámky: U vzorku 34 se jedná o binární slitinu, dle diagramu by se zde měly nacházet fáze (Sn) a Mg_2Sn . Tuhý roztok Sn je ve struktuře jednoznačný, přítomnost fáze Mg_2Sn analýza EDAX neprokázala. Naopak byly identifikovány dvě oblasti: Oblast 2 obsahovala vysoký obsah kyslíku na úkor Mg, v oblasti 3 byl identifikován uhlík, o jehož původu není nic známo. Rovněž tento vzorek není reprezentativní.

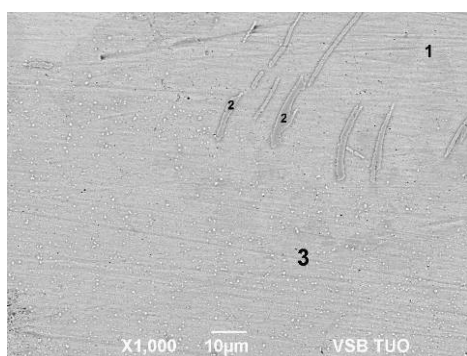
5.2.5 35 - 3,8 Ag, 96,2 Sn, 0 Sb [at.%] dle navážky

Tab. 40 OES, ICP-AES analýzy vzorku 35



[at.%]	Ag	Sn	Sb
Navážka	3,8	96,2	0
OES	3,98	96,02	0
ICP-AES	3,31	96,69	0
HV 0,01	12		

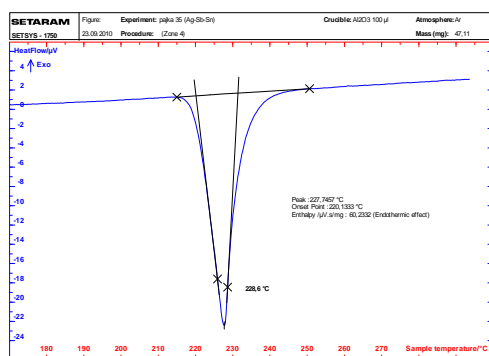
Obr. 98 mikrostruktura vzorku 35



Tab. 41 EDAX vzorku 35

Vz. 35	Ag [at.%]	Sn [at.%]	HV 0,01
1	-	100,00	12
2	73,24	26,76	12
2	73,15	26,85	13
3	3,23	96,77	13
plošná	3,56	96,44	-
HV 0,01	12		

Obr. 99 EDAX analýza vzorku s teplotami y DTA analýzy



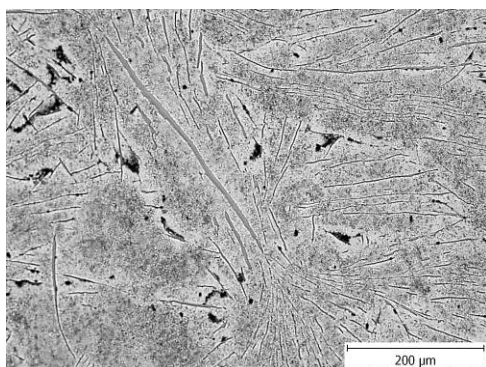
Tab. 42 teploty stanovené z DTA analýzy vzorku 35

Ohřev	T _E [at.%]	T _L [at.%]
2.	220,1	228,6
3.	220,3	228,6

Obr. 100 DTA analýza vzorku 35

potvrdil rovněž primární růst zrn Sn a sekundárně eutektickou reakci, což by odpovídalo nadeutektickému složení slitiny. DTA analýzou byla určena eutektická teplota 220,2 °C a teplota likvidu 228,6 °C. Bodová analýza EDAX zjistila rovněž oblasti primárně vyloučeného (Sn) a eutektikum, které tvoří Sn a fáze Ag₃Sn ve formě nitkovitých útvarů.

5.2.6 36 – 4Ag, 7,1Sb, 88,9 Sn [at.%] dle navážky

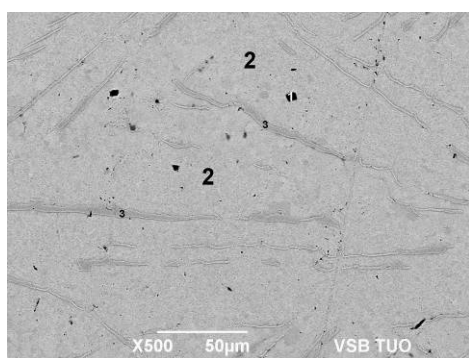


Obr. 101 Mikrostruktura vzorku 36

Tab. 43 ICP-AES analýza

[at.%]	Ag	Sb	Sn
Navážka	3,6	7,3	89,1
ICP-AES	4,09	7,3	88,61
HV 0,01		23	

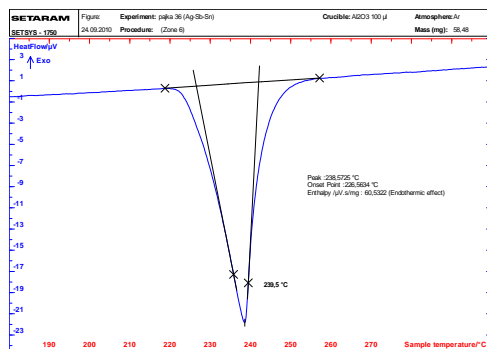
Tab. 44 EDAX vzorku 36



vz. 36	Ag [at.%]	Sn [at.%]	Sb [at.%]
2	-	91,85	8,15
2	-	90,58	9,42
3	74,38	25,62	-
3	75,11	24,89	-
plošná	4,30	88,20	7,50

Obr. 102 EDAX analýza vzorku 36 s analyzovanými body

Tab. 45 DTA teploty



Obr. 103 DTA křivka vzorku 36

Poznámky: Navážka u vzorku 36 velmi dobře souhlasí

s analýzou ICP-AES. Struktura vzorku 36 podle obr. 101 obsahuje minimálně dvě fáze, které identifikoval EDAX jako tuhý roztok SnSb a fázi ε -Ag₃Sn s nitkovitou morfologií– viz tab.

44 a obr. 102. Složení slitiny 36 odpovídalo dle ternárního systému Ag – Sb – Sn

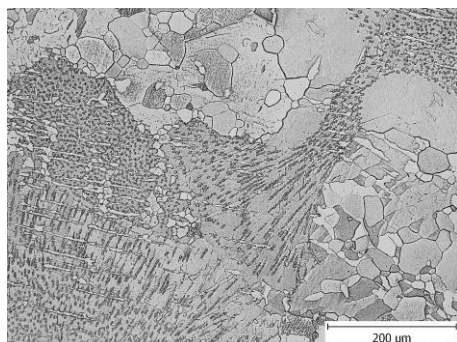
unvariantnímu bodu U₃ [7]. Unvariantní reakce má probíhat při teplotě cca 232 °C: L +

Sn₃Sb₂ \rightleftharpoons ε + (β Sn). Tuhý roztok (β Sn) přitom rozpouští okolo 9 at. % Sb, což dobře souhlasí

binárním diagramem [5]. Analýza DTA určila teplotu přeměny při 227 °C a T_L=239,9 °C.

5.2.7 Vzorek 37 – 4 Ag, 94,4 Sn, 1,6 Zn [at.%] dle navážky

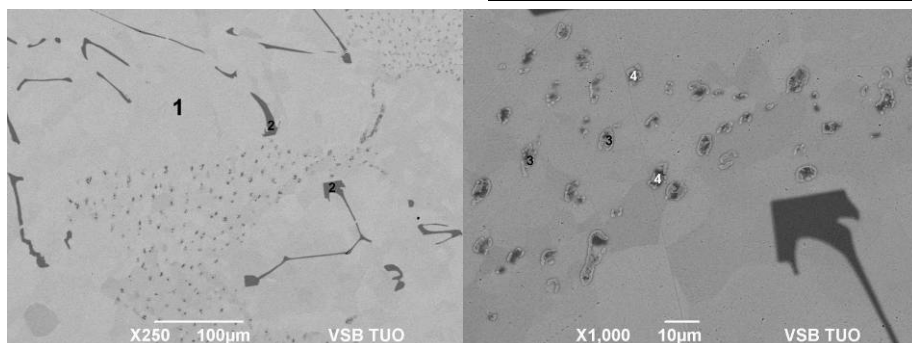
Tab. 46 Analýza ICP-AES vzorku 37



[at.%]	Ag	Sn	Zn
Navážka	4	94,4	1,6
ICP-AES	3,82	94,18	2,01
HV eut.	10		
HV tm. fáze	318		

Obr. 104 Mikrostruktura vzorku 37 Tab. 46 EDAX vzorku 37

vz. 37	Zn [at.%]	Ag [at.%]	Sn [at.%]
1			100,00
2	47,32	48,75	3,93
2	47,33	49,30	3,37
3	7,24	63,66	29,10
3	6,46	63,95	29,59
4	20,77	59,83	19,40
4	26,22	46,02	27,76
plošná	2,10	3,08	94,82



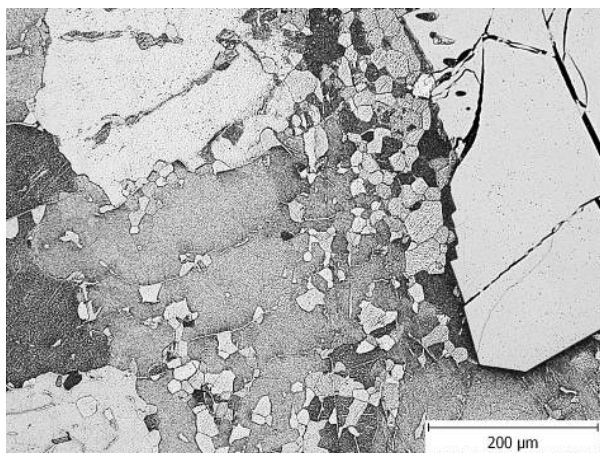
Obr. 105 EDAX analýza vzorku 37 s analyzovanými body

Poznámky: Složení slitiny 37 odpovídá bodu E_1 (obr. 16 a tab. 2), tj. ternární eutektické reakci za tvorby $(\beta\text{Sn}) + \zeta(\text{Ag-Zn}) + \text{Ag}_3\text{Sn}$ při teplotě 216,4 °C. Mikrostruktura vzorku 37 svědčí o existenci primárních zrn s následnou eutektickou reakcí. Primární zrna jsou tvořena čistým Sn. EDAX potvrdila existenci fáze $\text{Ag}_3\text{Sn}_x\text{Zn}_{1-x}$ (oblast 3 na obr. 105 a tab. 37). Stejně tak oblasti 4 obsahují vysoký podíl Ag a morfologicky jsou podobné oblastem 3. Poněvadž se jedná o velmi malé útvary, lze předpokládat rozptýl v chemickém složení fází stejného typu. Třetí tmavě šedá fáze (oblasti 2) ve formě protáhlých úzkých dlouhých útvarů bude nejspíš odpovídat fázi $\zeta(\text{Ag} - \text{Zn})$, která v sobě nepatrně rozpouští Sn. DTA analýza nebyla ještě dokončena.

5.2.8 Vzorek 38 – 2,8 Ag, 94,7 Sn, 2,5 Zn [at.%] dle návážky

Tab. 47 OES, ICP-AES analýzy vzorku 38

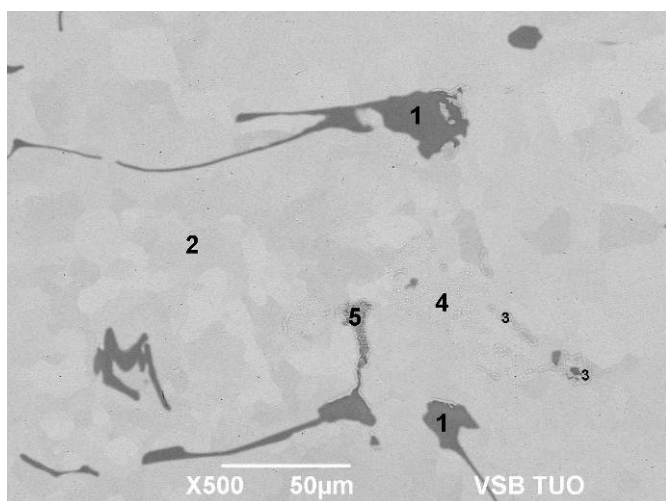
[at.%]	Ag	Sn	Zn
Navážka	2,8	94,7	2,5
OES	3,95	94,67	1,38
ICP-AES	2,64	95,12	2,22
HV eut.	12		
HV tm. fáze	443		



Obr. 106 Mikrostruktura vzorku 38

Tab. 48 EDAX vzorku 38

vz.38	Zn [at.%]	Ag [at.%]	Sn [at.%]
1	51,769	45,821	2,41
1	49,048	47,702	3,25
2			100
3	4,277	71,265	24,457
3	5,704	69,006	25,29
4		7,082	92,918
5	26,43	58,751	14,819

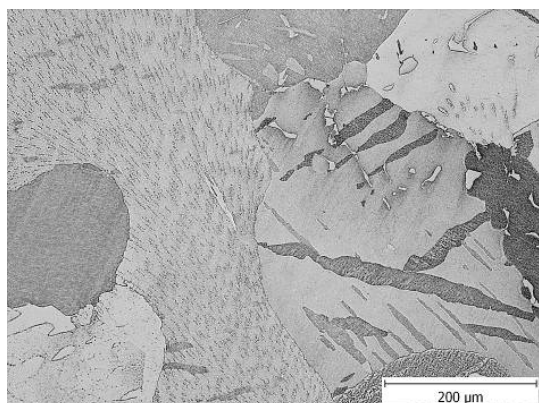


Obr. 107 EDAX vzorku 38 s analyzovanými body

Poznámky: Složení slitiny 38 odpovídá bodu U_7 (obr. 16 a tab. 2), tj. ternární unvariantní reakci $L + \gamma \rightleftharpoons (\beta\text{Sn}) + \zeta(\text{Ag-Zn})$ při teplotě 217,7 °C. Složení návážky s oběma chemickými analýzami velmi dobře souhlasí. Rtg. mikroanalýza identifikovala následující fáze: Oblast 1 - fáze $\zeta(\text{Ag} - \text{Zn})$, která stejně jako v předchozím případě rozpouští okolo 3 at. % Sn. Matrici tvoří čistý cín. Minoritní oblast 3 odpovídá stechiometricky fázi $\text{Ag}_3\text{Sn}_x\text{Zn}_{1-x}$. V oblasti 4 zachytila rtg. mikroanalýza eutektikum Sn + Ag_3Sn s velikostí částic pod 1 μm . Oblast 5 je ovlivněna interakcí mezi Sn a $\zeta(\text{Ag} - \text{Zn})$. Jedná se o metastabilní stav ovlivněný přítomností obou fází. Z předloženého rozboru vyplývá, že systém se mírně posunul k bodu E_1 , neboť byly identifikovány stejné fáze jako u vzorku 37. DTA analýza nebyla dosud provedena.

5.2.9 Vzorek 39 – 5,4 Ag, 92,4 Sn, 2,2 Zn [at. %] dle navážky

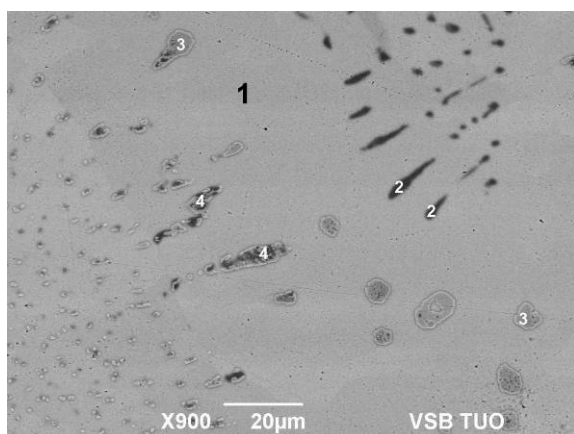
Tab. 49 OES, ICP-AES analýzy vzorku 39



Obr. 108 Mikrostruktura vzorku 39

[at. %]	Ag	Sn	Zn
Navážka	5,4	92,4	2,2
OES	3,96	94,79	1,25
ICP-AES	4,5	93,8	1,6
HV eut.	10		
HV zrno	174		

Tab. 50 EDAX vzorku 39 [at. %]

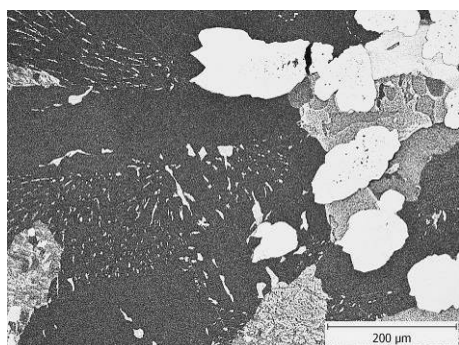


Obr. 109 EDAX analýza vzorku 39 s analyzovanými body

Vz. 39	Cu	Zn	Ag	Sn
1				100.00
2	10.71	53.37	33.31	2.61
2	8.54	51.20	36.52	3.75
2	8.36	53.55	36.04	2.05
3		8.83	69.29	21.88
3		8.73	69.39	21.88
4	0.51	26.34	52.44	20.71
4	1.35	27.94	50.02	20.69
plošná		1.03	3.40	95.58

Poznámky: Složení navážky vcelku dobře koresponduje s analýzami OES, ICP-AES i plošné analýzy EDAX. Z metalografie je patrná primárně vzniklá struktura a lamelární eutektikum. Složení slitiny 39 mělo odpovídat unvariantnímu bodu U_6 na obr. 16 s příslušnou reakcí $L + (Ag) \rightleftharpoons \zeta(Ag-Zn) + Ag_3Sn$ probíhající při teplotě 240,8 °C dle tab. 2. Matrici tvoří jednoznačně cín. V něm se nachází v oblasti 2 fáze $\zeta(Ag-Zn)$, kde byla překvapivě nalezena i měď, o jejímž původu lze pouze konstatovat, že se do vsázky dostala nevědomky. Další jednoznačnou fází, označenou oblast 3, tvoří $Ag_3Sn_xZn_{1-x}$ s obsahem Zn okolo 8,8 at. %. Oblast 4 je nestabilní a tvoří ji směs $\zeta(Ag-Zn) + Ag_3Sn$ s ovlivněním okolní oblasti čistého cínu. DTA analýza prozatím schází.

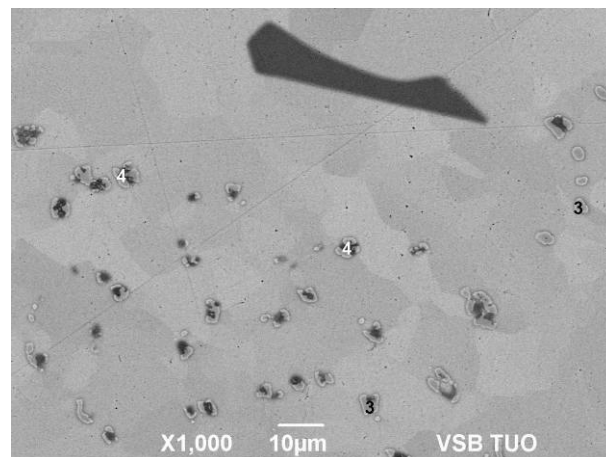
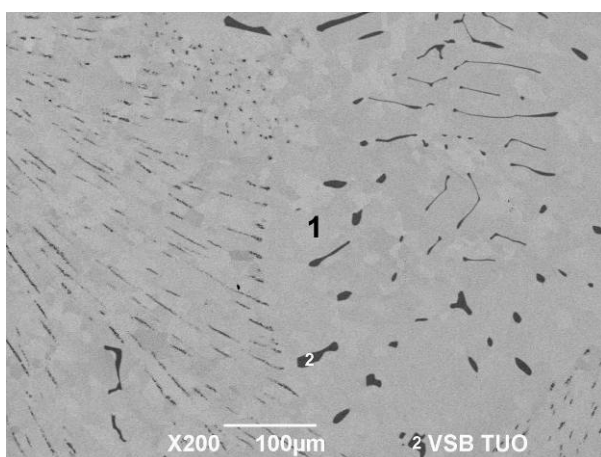
5.2.10 Vzorek 40 – 4 Ag, 92,4 Sn, 3,6 Zn [at.%] dle navážky



[at.%]	Ag	Sn	Zn
Navážka	4	92,4	3,6
OES	3,96	96,68	1,36
HV eut.	11		
HV tmavá fáze	171		

Tab. 51 OES analýza vzorku 40

Obr. 110 Mikrostruktura vzorku 40



Obr. 111 EDAX vzorku 40 s analyzovanými oblastmi

Tab. 52 EDAX analýza fází ve vzorku 40

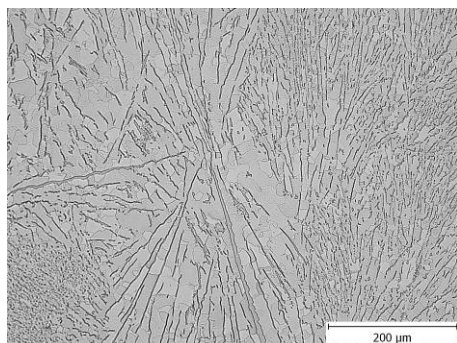
vz. 40	Zn [at.%]	Ag [at.%]	Sn [at.%]
1	-	-	100,00
2	47,71	48,96	3,33
2	47,19	48,86	3,95
3	4,41	69,05	26,55
3	4,40	67,08	28,52
4	29,24	48,86	21,90
4	34,07	53,56	12,37
plošná	1,87	2,35	95,78

Poznámky: Poslední slitina ze systému Ag – Sn – Zn byla zvolena tak, aby odpovídala svým složením unvariantnímu bodu U_5 , kdy při teplotě 252,5 °C dochází k reakci $L + \beta \rightleftharpoons \gamma + \zeta(\text{Ag-Zn})$. Podle EDAX analýzy tvoří matici čistý cín, další fází (oblast 2 na obr. 111) je bezesporu $\zeta(\text{Ag-Zn})$,

která rovněž stejně jako v předchozích případech rozpouští okolo 3,5 at. % Sn. Dále zde byla v oblasti 3 nalezena minoritní fáze $\gamma(\text{Ag}_3\text{Sn})$, která naopak rozpouští okolo 4,4 at. % Zn. 4. fáze (oblast 4) je nerovnovážná a vznikla při rychlém ochlazení slitiny interakcí mezi $\gamma(\text{Ag}_3\text{Sn})$ a $\zeta(\text{Ag-Zn})$. Při analýze EDAX je nebylo možno odseparovat.

5.2.11 Vzorek 41 – 4,9 Ag, 1,7 Cu, 93,4 Sn[at. %] dle navážky

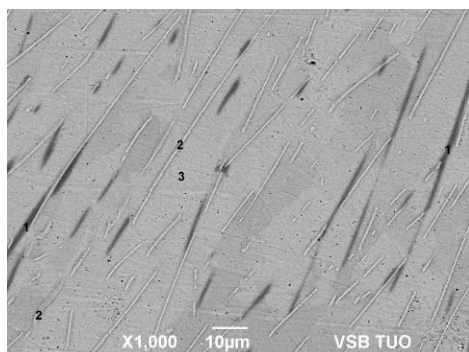
Tab. 53 OES, ICP-AES analýzy vzorku 41



[at. %]	Ag	Cu	Sn
Navážka	4,9	1,7	93,4
OES	3,95	1,95	94,1
ICP-AES	2,4	0,59	97,01
HV eut.	15		

Obr. 112 Mikrostruktura vzorku 41

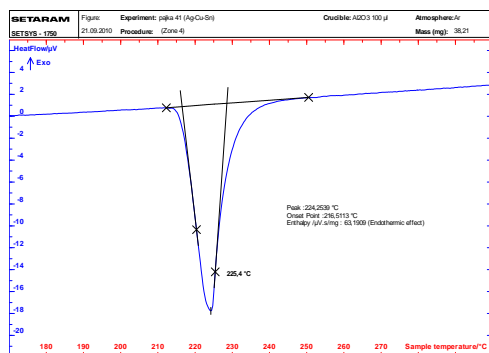
Tab. 54 EDAX vzorku 41



vz. 41	Cu [at. %]	Ag [at. %]	Sn [at. %]
Plošná	1,23	4,02	94,75
1	56,61		43,39
1	56,72		43,29
2		76,56	23,44
2		71,18	28,82
3			100,00

Obr. 113 EDAX vzorku 41 s analyzovanými body

Tab. 55 Teploty stanovené DTA analýzou



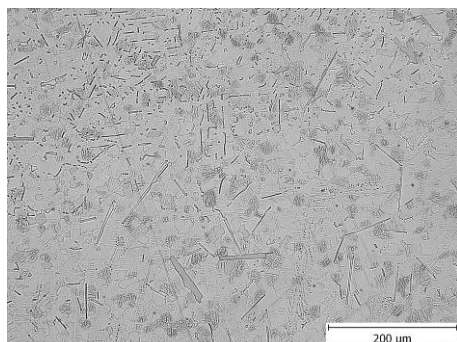
Ohřev	T _E [°C]	T _L [°C]
2.	216,5	225,4
3.	216,4	224,9

Obr. 114 DTA křivka vzorku 41

Poznámky: Chemické složení navážky vzorku 41 vcelku dobře souhlasí se všemi typy analýz, tj. OES, ICP-AES, plošná analýza EDAX. Mikrostruktura dle diagramu by měla obsahovat pouze eutektikum – viz obr. 112, obsahující tyto fáze: (βSn) + θAg₃Sn + ηCu₆Sn₅. Matrici (βSn) odpovídá oblast 3 na obr. 113, oblast 1 (tmavě šedé lamely) odpovídá fázi ηCu₆Sn₅ a konečně oblast 2 (bílé nitkovité útvary) fázi θAg₃Sn. Teplota eutektické přeměny zjištěná pomocí DTA byla 216,5 °C, z literatury [7] je uváděna teplota 217,7 °C, což je v dobré shodě.

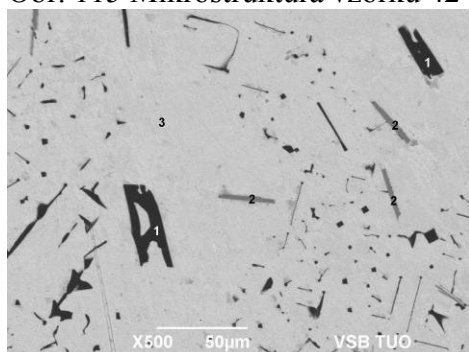
5.2.12 Vzorek 42 – 4,7 Ag, 94,8 Bi, 0,5 Cu [at. %] dle navážky

Tab. 56 ICP-AES analýzy vzorku 42



[at.%]	Ag	Bi	Cu
Navážka	4,7	94,8	0,5
ICP-AES	4,71	93,37	1,92
průměr HV	14		

Obr. 115 Mikrostruktura vzorku 42



Tab. 57 EDAX vzorku 42

Vz. 42	Cu [at.%]	Ag [at.%]	Bi [at.%]
plošná	0,94	9,76	89,30
1	-	100,00	-
1	-	100,00	-
2	55,24	2,32	42,44
2	54,89	2,60	42,51
2	56,06	2,20	41,74
3	-	-	100,00

Obr. 116 EDAX vzorku 42 s analyzovanými body Tab. 58 Teploty stanovené DTA analýzou



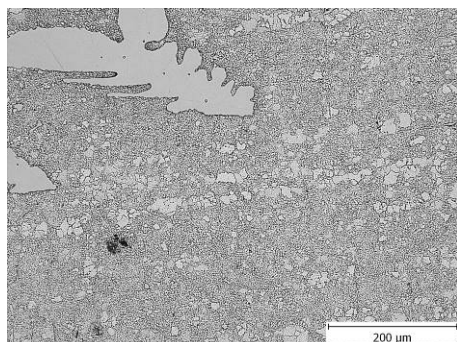
Obr. 117 DTA křivka vzorku 42

Ohřev	T _E [°C]	T _L [°C]
2.	260	266,8
3.	260,2	266,8

Poznámky: Mikrostruktura vzorku 42 by měla odpovídat eutektickému složení bodu E na obr. 28. Ternární reakce probíhá dle tab. 7 při teplotě 258 °C podle rovnice $L \rightleftharpoons (Ag) + (Cu) + (Bi)$. Z hlediska chemického složení analýza ICP-AES potvrdila koncentraci prvků v navážce, plošná analýza EDAX však zjistila vyšší obsah Ag, což může být způsobeno lokálním vyloučením Ag v struktuře eutektika. Rtg. mikroanalýza odhalila oblasti existence čistých prvků – matrice (oblast 3) je tvořena Bi, oblast 1 čistým stříbrem. Jako třetí fází měla být vyloučena elementární Cu. Tomu však odporují údaje v tab. 57, kde byly v šedé tenké fázi nalezeny všechny tři prvky s vysokými obsahy Cu a Bi. To bude způsobeno rozlišitelností analýzy EDAX, neboť útvary tenčí než 3 μm nemusí být správně interpretovány. Pravděpodobně došlo k ovlivnění výsledků vlivem okolní matrice (Bi). DTA analýza zjistila $T_E = 260$ °C.

5.2.13 Vzorek 43 – 1,6 Ag, 2,2 Al, 96,2 Sn [at. %] dle navážky

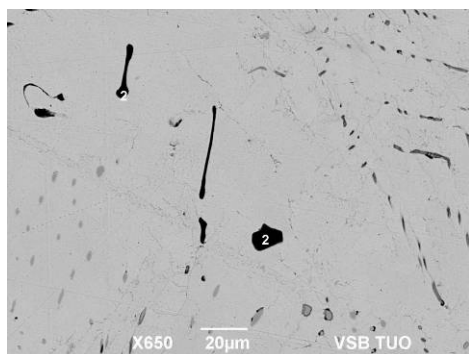
Tab. 59 ICP-AES analýza vzorku 43



[at.%]	Ag	Al	Sn
Navážka	1,6	2,2	96,2
ICP-AES	1,27	1,77	97
HV tm. fáze	207		
HV eut.	16		

Obr. 118 Mikrostruktura vzorku 43

Tab. 60 EDAX analýza vzorku 43



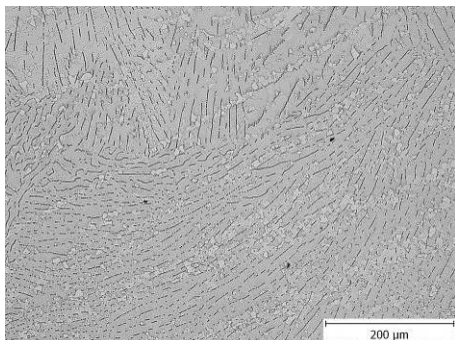
vz. 43	Al [at.%]	Zn [at.%]	Ag [at.%]	Sn [at.%]
Plošná 1	3,59	-	1,06	95,35
Plošná 2	2,76	-	1,40	95,84
1	37,48	2,35	60,17	-
1	38,02	1,77	60,22	-
2	99,37	-	0,63	-
2	99,54	-	0,46	-

Obr. 119 EDAX vzorku 43 s analyzovanými body

Poznámky: Chemické analýzy vzorku 43 jsou v poměrně dobré shodě s navážkou. Složení slitiny 43 bylo voleno tak, aby odpovídalo reakci: $L \rightleftharpoons (Sn) + (Ag) + Ag_{2-5}(Al,Sn)$. Z mikrostruktury na obr. je patrné primární vyloučení cínu a převážnou část vzorku tvoří ternární eutektická směs, jejíž složení bylo stanoveno pomocí EDAX. Zde byla nalezena matrice – čistý cín, oblast 2 tvoří hliník, v němž se nepatrně rozpustilo Ag. Oblast 1 tvořily menší šedé útvary na obr. 119, které obsahovaly majoritní podíl Ag (cca 60 at. % Ag), dále okolo 38 at. % Al a okolo 2 at. % Zn. Její stechiometrický vzorec tedy $Ag_3(Al,Sn)_2$. Podle diagramu na obr. 26 se nacházíme v oblasti, která odpovídá pozici slitiny 43.

5.2.14 Vzorek 44 – 3,3 Ag, 0,9 Al, 95,8 Sn [at. %] dle návážky

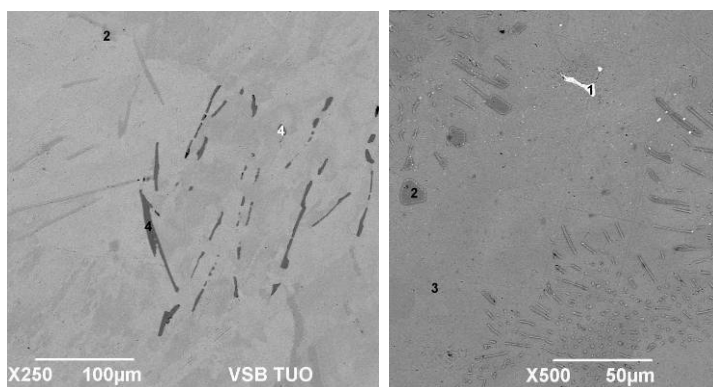
Tab. 61 OES, ICP-AES analýzy vzorku 44



[at. %]	Ag	Al	Sn
Navážka	3,3	0,9	95,8
OES	3,6	0,03	95,4
ICP-AES	4,06	0,39	95,54
HV eut.	13		

Obr. 120 Mikrostruktura vzorku 44

Tab. 62 EDAX analýza vzorku 44



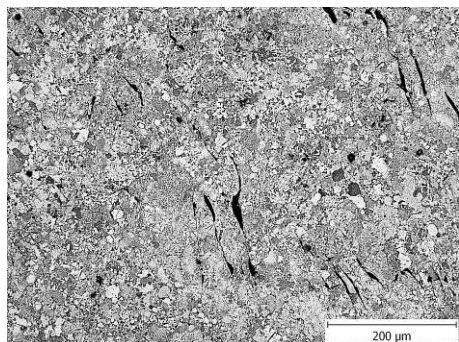
vz. 44	Al [at. %]	Ag [at. %]	Sn [at. %]
plošná	0,33	2,47	97,20
1	-	77,68	22,32
2	-	75,26	24,75
2	-	76,14	23,86
3	-	-	100,00
2	-	75,71	24,29
4	32,21	67,79	-
4	31,61	68,39	-
Plošná 2	1,56	3,56	94,87

Obr. 121 EDAX vzorku 44 s analyzovanými body

Poznámky: Složení návážky u slitiny 44 souhlasí poměrně dobře s výsledky analýz OES, ICP-AES i s plošnou analýzou pomocí EDAX. Mikrostruktura vzorku 44 na obr. 120 je tvořena převážně eutektickou směsí s nepatrným podílem primárně vyloučeného cínu. Slitina 44 by se měla svým složením nacházet v třífázové oblasti (Sn) + Ag₃Sn + Ag₂₋₅(Al,Sn) – viz obr. 26. Tomu výborně odpovídají i identifikované fáze dle obr. 121 a tab. 62: (Sn) + Ag₃Sn. U třetí fáze Ag₂₋₅(Al,Sn) – oblast 4 na obr. 122 byla zjištěna pouze binární slitina δ Ag₂Al.

5.2.15 Vzorek 45 – 0,3 Cu, 93,5 Sn, 6,2 Zn[at. %] dle navážky

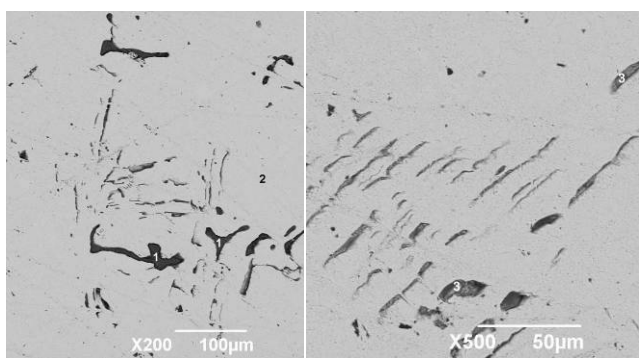
Tab. 63 OES, ICP-AES analýzy vzorku 45



[at. %]	Cu	Sn	Zn
Navážka	0,3	93,5	6,2
OES	0,01	96	3,99
ICP-AES		93,87	6,13
HV eut.	12		

Obr. 122 Mikrostruktura vzorku 45

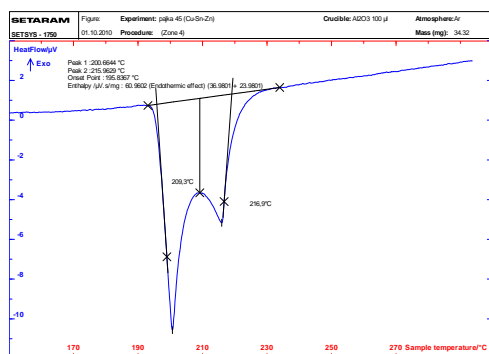
Tab. 64 EDAX analýza vzorku 45



vz.45	Al [at. %]	Zn [at. %]	Sn [at. %]
1	93,018	6,982	-
1	90,173	9,827	-
2	-	-	100
3	3,859	86,651	9,489
3	6,547	21,281	72,171

Obr. 123 EDAX vzorku 45 s analyzovanými

Tab. 65 Teploty stanovené DTA - vzorku 45



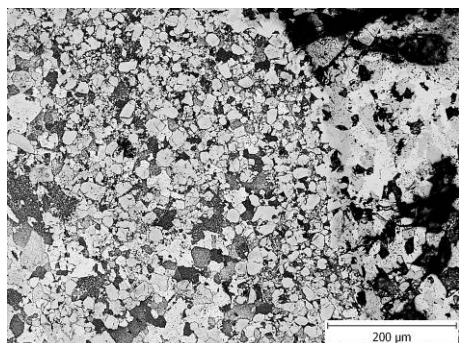
Ohřev	T _E [°C]	T _L [°C]
2.	195,8	216,9
3.	209,1	216,9

Obr. 124 DTA křivka vzorku 45

Poznámky: U vzorku 45 o plánovaném složení 0,3 at. % Cu, 93,5 at. % Sn a 6,2 At. % Zn mělo dojít k reakci podle rovnice $L + \eta \text{ Cu}_6\text{Sn}_5 \rightleftharpoons \varepsilon_1 \text{ CuZn}_3 + (\beta\text{Sn})$ – bod U₉ na obr. 23. Analýzy ICP-AES i OES nepotvrdily přítomnost Cu ve slitině. Zato analýza EDAX zjistila přítomnost Al místo Cu. Pravděpodobně došlo k záměně vzorku se slitinou Al-Sn-Zn. Proto zde nelze učinit žádný závěr.

5.2.16 Vzorek 46 – 10 Cu, 85 Sn, 5 Zn[at. %] dle navážky

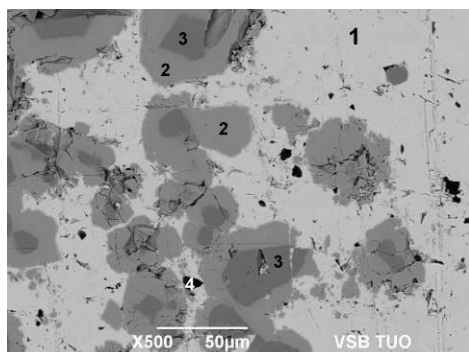
Tab. 66 OES, ICP-AES analýzy vzorku 46



[at.%]	Cu	Sn	Zn
Navážka	10	85	5
OES	18,56	77,44	4
ICP-AES	9,14	87,01	3,85
HV černá	53		
HV šedá	685		
HV eut.	8		

Obr. 125 Mikrostruktura vzorku 46

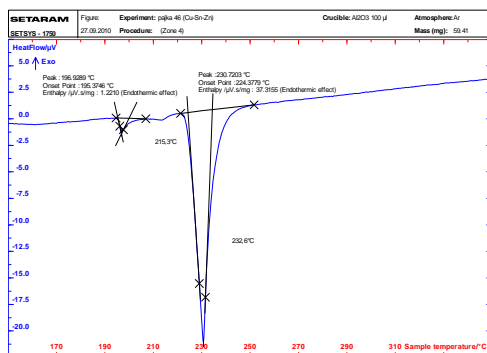
Tab. 67 EDAX analýza vzorku 46



vz. 46	C [at.%]	Al [at.%]	Si [at.%]	Cu [at.%]	Zn [at.%]	Sn [at.%]
1	-	-	-	-	-	100,00
2	-	1,11	-	52,78	36,97	9,14
2	-	1,76	-	53,70	35,79	8,75
3	-	31,11	-	61,31	7,58	-
3	-	31,53	-	62,04	6,43	-
4	57,23	-	42,77	-	-	-
plošná 1	-	7,40	1,68	36,41	16,88	37,64
plošná 2	-	1,77	1,89	23,00	16,52	56,83

Obr. 126 EDAX vzorku 46 s analyzovanými vzorky

Tab. 68 Teploty stanovené DTA analýzou vzorku 46



Ohřev	T _E [°C]	T ₁ [°C]	T ₂ [°C]	T _L [°C]
2.	195,4	215,3	224,4	232,6
3.	195,4	214,3	224,3	232,4

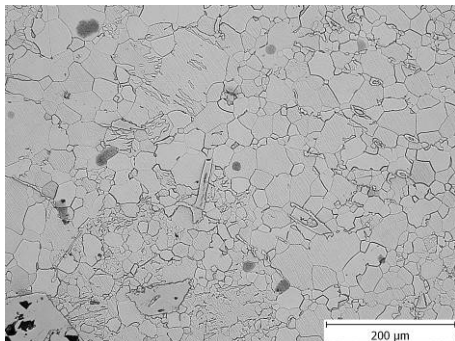
Obr. 127 DTA křivka vzorku

reakcím a fázovým přeměnám při nižších teplotách – viz tab. 6, což také potvrdila analýza DTA. Rozdíly jednotlivých analýz oproti předpokládanému složení slitiny jsou v tomto případě větší. Navíc byla pomocí EDAX zjištěna nepochopitelná přítomnost hliníku, což vedlo k vzniku neplánovaných fází. Pro se tímto vzorkem nebudu dále zabývat.

Poznámky: Složení slitiny 46 bylo voleno tak, aby odpovídalo bodu U₇, kdy probíhá unvariantní reakce $L + \epsilon\text{Cu}_3\text{Sn} \rightleftharpoons \epsilon_1\text{Cu,Zn} + \eta$ při teplotě 358 °C. Je pravděpodobné, že u tohoto vzorku dojde i k dalším

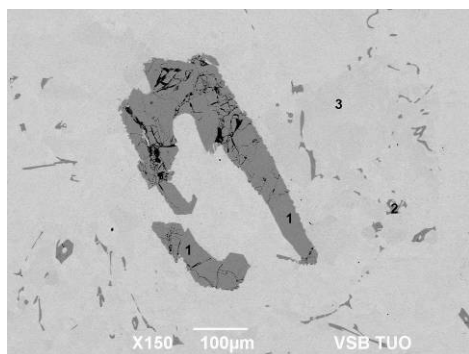
5.2.17 Vzorek 47 – 1,8 Cu, 7,4 Sb, 90,8 Sn [at. %] dle navážky

Tab. 69 OES, ICP-AES analýzy vzorku 47



[at. %]	Cu	Sb	Sn
Navážka	1,8	7,4	90,8
OES	1,43	0,009	99,1
ICP-AES	1,66	<0,48	97,85
HV eut.	8		

Obr. 128 Mikrostruktura vzorku 47 Tab. 70 EDAX Analýza vzorku 47



vz. 47	Cu [at. %]	Sn [at. %]
1	50,50	49,50
2	50,39	49,61
2	50,37	49,63
3	-	100,00
plošná	1,53	98,47

Obr. 129 EDAX vzorku 47 s analyzovanými body

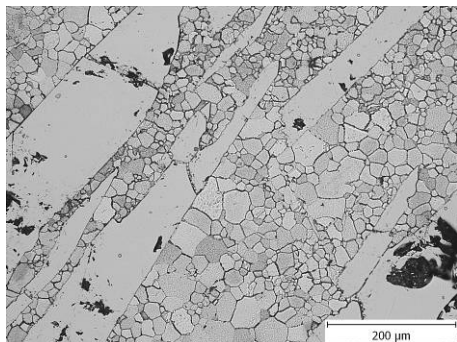
Poznámky: Dle diagramu Cu – Sb – Sn převzatého z [7] dochází při teplotě 319 °C a složení dané tab. 69 (navážka) k unvariantní reakci $L + Sb_3Sn_2 \rightleftharpoons (Sn) + \eta Cu_6Sn_5$. Žádná z chemických analýz však nepotvrdila přítomnost Sb, což bylo zaviněno mou osobou, když jsem zapomněl tento kov vložit do navážky. Proto lze daný systém brát pouze jako binární, v němž byla nalezena matrice Sn a v ní vyloučené nepravidelné útvary fáze ηCu_6Sn_5 . Bohužel došlo i k chybě při analýze pomocí EDAX, kdy složení fáze nesedí stechiometricky – pravděpodobně závada na vyhodnocovací jednotce přístroje.

5.2.18 Vzorek 48 – 3,7 Cu, 20,2 Sb, 76,1 Sn [at. %] dle navážky

Tab. 71

OES, ICP-

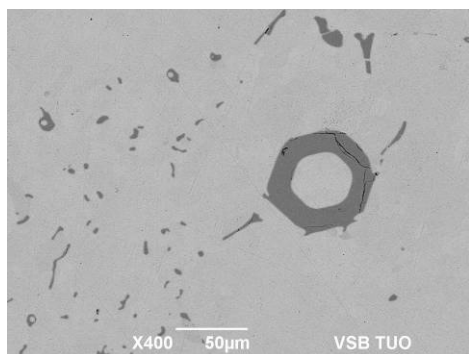
AES analýzy vzorku 48



Obr. 130 Mikrostruktura vzorku 48

[at.%]	Cu	Sb	Sn
Navážka	3,7	20,2	76,1
OES	5,29	0	94,7
ICP-AES	2,3	0,5	97,2
HV eut.	10		
HV jehlice	472		

Tab. 72 EDAX vzorku 48



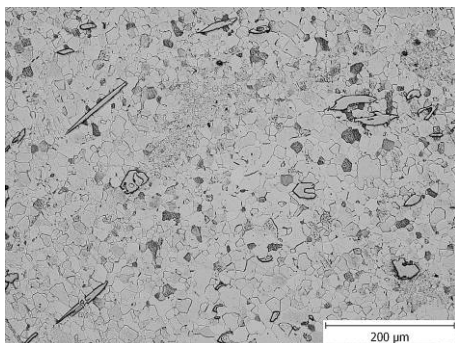
Obr. 131 EDAX plochy vzorku 48

vz. 48	Cu [at.%]	Sn [at.%]
plošná	2,20	97,80
1	50,94	49,06
1	50,97	49,03
2	-	100,00

Poznámky: Podobné problémy jako v kap. 5.2.17 vznikly i u vzorku 48. Složení slitiny bylo zvoleno podle diagramu Cu – Sb – Sn [7] pro další unvariantní reakci $L + \text{SbSn} \rightleftharpoons \text{Sb}_3\text{Sn}_2 + \eta\text{Cu}_6\text{Sn}_5$, ke které dochází při teplotě 319 °C a složení dané tab. 71 (viz navážka). Rovněž zde nebyla přítomnost Sb prokázána. V Sn matrici byly vyloučeny nepravidelné útvary fáze $\eta\text{Cu}_6\text{Sn}_5$.

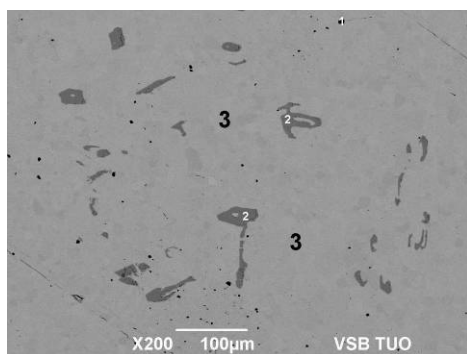
5.2.19 Vzorek 49 – 5,2 In, 1,2 Cu, 93,6 Sn [at. %] dle navážky

Tab. 73 OES, ICP-AES analýzy vzorku 49



[at. %]	Cu	In	Sn
Navážka	1,2	5,2	93,6
OES	1,19	6,07	92,74
HV matrice	13		
HV tm. fáze	358		

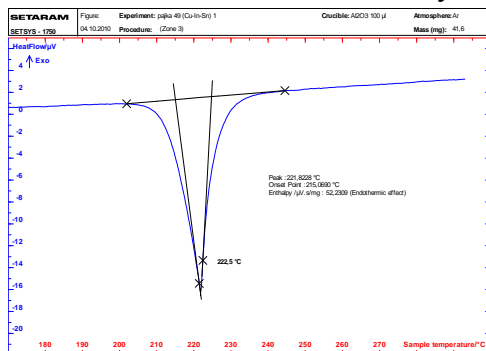
Obr. 132 Mikrostruktura vzorku 49



Tab. 74 EDAX analýza vzorku 49

vz. 49	C [at. %]	Si [at. %]	Cu [at. %]	In [at. %]	Sn [at. %]
1	48,69	47,043			4,266
2			52,252		47,748
2			52,974		47,026
3				2,56	97,44
3				2,217	97,783
plošná			1,292	3,069	95,639

Obr. 133 EDAX vzorku 49 s analyzovanými body



Tab. 75 DTA analýza vzorku 49

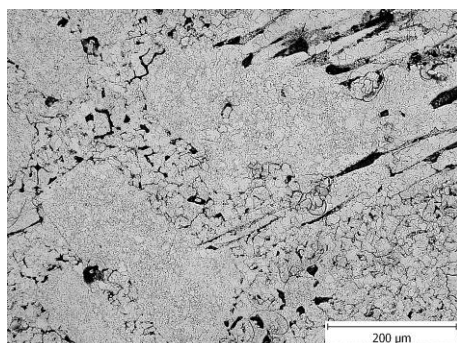
Ohřev	T _E [°C]
2.	213,2
3.	215,1

Obr. 134 DTA křivka vzorku 49

Poznámky: Složení slitiny Cu – In – Sn bylo zvoleno podle tab. 8 a obr. 29, kdy při složení 1,18 at. % Cu + 5,1 at. % In + 93,7 at. % Sn dochází při 218,5 °C k unvariantní reakci $L + (\beta\text{Sn}) \rightleftharpoons \eta\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \theta\text{Sn-In}$. Globální chemické analýzy vcelku souhlasí s navážkou. Struktura je dvoufázová a je tvořena matricí Sn, v níž je rozpuštěno okolo 2,5 at. % In. Zde se nahodile objevily nepravidelné útvary fáze $\eta\text{Cu}_6\text{Sn}_5$. Analýzou DTA byla zjištěna teplota eutektické reakce 214 °C, v tab. 8 je avízovaná teplota 218,5 °C. Experimentální výsledky potvrzují dobrou shodu s publikovaným diagramem [7].

5.2.20 Vzorek 50 - 0,22 Al, 9 Mg, 90,1 Sn [at.%] dle navážky

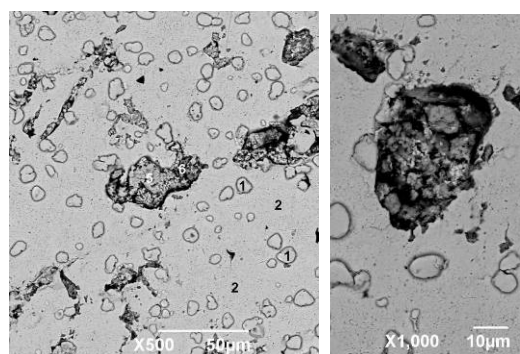
Tab. 76 Navážka a ICP-AES analýza vzorku 50



[at.%]	Al	Mg	Sn
Navážka	0,22	9	90,1
ICP-AES	3,83	7,93	88,24
HV	12		

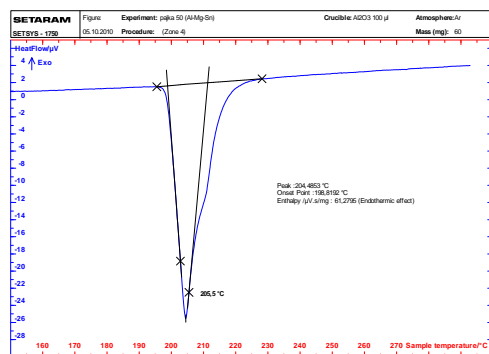
Obr. 135 Mikrostruktura vzorku 50

Tab. 77 EDAX analýza vzorku 50



vz. 50	O [at.%]	Mg [at.%]	Al [at.%]	Sn [at.%]
1	-	-	-	100,00
1	-	-	-	100,00
2	-	-	-	100,00
2	-	-	-	100,00
5	45,27	4,22	-	50,52
6	57,04	17,61	-	25,36
plošná	-	1,95	1,13	96,92
6	65,39	8,07	-	26,54
6	48,03	8,02	-	43,95

Obr. 136 EDAX vzorku 50



Tab. 78 DTA analýza vzorku 50

Ohřev	T _E [°C]	T _L [°C]
2.	213,2	211,8
3.	198,7	211,6

Obr. 137 DTA křivka vzorku 50

Poznámky: Chemickým složením odpovídala slitina 50 eutektickému složení pro bod E₄ – viz obr. 17-19 a tab. 3. Po eutektické reakci lze očekávat přítomnost fází (Sn) + (Al) + Mg₂Sn. Díky analýze EDAX byla identifikována matrice čistého Sn, v níž by se měly nacházet dvě fáze (Al) + Mg₂Sn jako minoritní.

Přítomnost (Al) nebyla zjištěna, pravděpodobně byl hliník rozptýlen ve formě nepatrných částic. Zato byla nalezena rozměrově větší tmavá binární fáze, která měla obsahovat 67 at. % Mg a 33 at. % Sn. Bohužel analýza EDAX potvrdila obsah Mg od 4 do 18 at. %, Sn od 25 do 50 at. %. Zato zde byl nalezen vysoký obsah kyslíku, což znamená, že došlo k silné oxidaci hořčíku a tím k degeneraci slitiny. Vzorek nelze považovat za reprezentativní.

6. Zhodnocení výsledků a závěr

Cílem této diplomové práce bylo teoretické i experimentální studium vybraných typů ternárních systémů vhodných pro návrh alternativních bezolovnatých pájek. V rámci experimentální části bylo plánováno připravit slitiny na bázi Sn – Zn – Al a dále připravit 20 nových typů vzorků bezolovnatých pájek. Pro komplexní studium charakteristik vzorků měly být využity vhodné metody jako metalografie, měření mikrotvrdosti, DTA, chemické makro a mikroanalýzy, měření hustoty, viskozity, povrchového napětí, smáčivosti, pájitelnosti, rezistivity a koroze.

Teoretická část byla věnována studiu ternárních systémů, které jsou brány v potaz v otázce bezolovnatých pájek. Systém Al – Sn – Zn je v teoretické části popsán detailněji, kromě tohoto systému je zde zmíněno také dalších 9 ternárních systémů, v kterých lze spatřit perspektivu bezolovnatého pájení. Experimentální část je rozdělena na dvě podkapitoly, jedna se věnuje 10 vzorkům systému Al – Sn – Zn v druhé části je studováno 20 vzorků navržených typů slitin bezolovnatých pájek. V každé z podkapitol kapitoly 5 jsou uvedeny výsledky jednotlivých analýz a také zhodnocení studia jednotlivých vzorků.

Vzorky byly taveny v muflové odporové peci v evakuovaných SiO₂ ampulích. Jednotlivé analýzy měly různé požadavky k přípravě vzorků, blíže o požadavcích na vzorky a přípravě viz kap. 4.4 – 4.8. Pro experimentální studium charakteristik slitin bylo použito těchto metod: chemické analýzy OES, ICP-AES, optická metalografie, měření mikrotvrdosti jednotlivých fází, rtg. mikrostrukturní analýza pomocí SEI a EDAX a termická analýza DTA.

Výsledky provedených analýz u vzorků systému Al - Sn - Zn vcelku dobře korespondovaly s očekáváním. Z hlediska metalografie byly na vzorcích identifikovány 3 fáze: Al,Zn, Zn a Sn. U vzorků 21N, 22N a 23N došlo k rozdílné navážce, než bylo původně plánováno. V obr. 8a jsou pro porovnání rozptylu chemických makroanalýz OES a ICP-AES oproti navážce u jednotlivých vzorků zakresleny pomocí bodů v ternárním diagramu Al - Sn - Zn. Ve všech slitinách byla zjištěna eutektická struktura, která obsahovala jako matici cín, v němž se vyloučily jemné lamely zinku a na jejich povrchu se objevily ještě jemnější lokality fáze Al,Zn, jak potvrdila obrazová analýza z oblasti ternárního eutektika. Z hlediska DTA analýz, námi naměřené teploty byly téměř ve shodě s literaturou, nebo se jen nepatrně lišily o desetiny °C. Byly zjištěny disproporce u chemických analýz, jak mezi oběma použitými

metodami (OES, ICP-AES), tak i ve vztahu k navážkám. Téměř ve všech případech kromě vzorků 21N až 23N, a to v nižším obsahu hliníku oproti navážkám. Přitom všechny vzorky byly staveny z výchozích kovů v křemenné evakuované ampuli. Je možné, že při relativně vysokých teplotách tavení okolo 750 °C, mohlo dojít k interakci hliníku s ampulí a částečně oxidaci hliníku. Proto doporučuji pro další experimenty používat kelímky vyrobené z kvalitního grafitu, což bude finančně náročné, nebo technikou krakování vytvořit na vnitřním povrchu ampulí tenkou vrstvu uhlíku. Je totiž známo, že hliník i ostatní kovové komponenty jsou vůči grafitu inertní.

Z provedených analýz slitin Al – Sn - Zn se zdá být nejvhodnějším kandidátem na alternativní bezolovnatou pájku slitina 1N, která má relativně nízkou eutektickou teplotu $T_E = 199$ °C a její struktura je eutektická. U tohoto vzorku se nevyskytuje příliš velký obsah Al (do 1 hm.% Al). Při tavení vzorků s vyšším obsahem hliníku může docházet k tvorbě oxidů, které komplikují procesy pájení a nalezení vhodných tavidel. Proto bych doporučil nadále se věnovat studiu této slitiny, která by se mohla stát alternativou k jiným dražším slitinám bezolovnatých pájek typu SAC. Jelikož se v případě vzorku 1N jedná přesně o eutektickou slitinu, bylo by vhodné zmínit se o pájce jiné, která by svou T_L odpovídala Hisold použití. V tomto případě bych doporučil slitinu 16N, která má $T_L = 313,6$ °C. Větší T_L je způsobena vyšším obsahem Zn. Provedené makroanalýzy na tomto vzorku se liší pouze v několika %. Hliník u této slitiny příliš nezoxidoval v SiO₂ ampuli, protože jej analýzy našly v množství blízké navážce. Obrazová analýza určila 9,6 obj.% Zn v eutektiku slitiny. Proto navrhuji jako další krok zaměřit se právě na tuto slitinu Al – Sn – Zn, v které vidím alternativu k dražším bezolovnatým pájkám obsahujících Pd, Ag, In nebo Au.

Z důvodu neprovedení studia dalších požadovaných charakteristik těchto slitin Al – Sn – Zn podle zadání diplomové práce, což bylo způsobeno časovými skluzy a nutností opakování taveb díky nesprávným navážkám surovin nebo značnou oxidací slitin, nebylo možno požadované charakteristiky zajistit včas na externích pracovištích. Proto byla další část experimentální práce směřována do přípravy 20 různých typů alternativních pájek – viz. tab. 9. Tyto slitiny byly připraveny obdobnou technologií, tj. stavením čistých kovů v evakuovaných ampulích, které byly následně podrobeny analogickým analýzám jako v případě slitin Al – Sn – Zn. Výsledky studia těchto slitin jsou uvedeny v kapitole 5.2, kde každé slitině je věnována jedna stránka. Jsou zde uvedeny výsledky chemických makro analýz (ICP-AES, OES případně plošné analýzy EDAX) včetně srovnání s navážkou, dále

metalografie dané slitiny ve stavu po řízeném ochlazování v peci. U každého vzorku byla provedena identifikace přítomných fází na základě získaných snímků pomocí SEI a EDAX. U většiny vzorků byla provedena rovněž analýza DTA. Složení slitin bylo voleno v převážné většině tak, aby odpovídalo významné eutektické nebo unvariantní reakci na základě poznatků z teoretické části diplomové práce, která se týkala informací o dostupných ternárních systémech – viz kap.3.2 až 3.10.

Vyskytlo se zde ovšem značné množství chyb v navážkách, díky čemuž jsou výsledky analyzovaných vzorků nepoužitelné k dalšímu studiu. Při tavení vzorků s obsahem Mg, došlo téměř ve všech případech k oxidaci hořčíku, tudíž nebyla analýzou potvrzena očekávaná Mg_2Sn fáze, což u systému Mg – Sn – Zn je zřejmé z fázových diagramů. Přítomnost kyslíku potvrdila EDAX analýza, tudíž také vznikla značná disproporce mezi navážkou a makroanalýzou ICP-AES. U vzorku 39 byla k mému úžasu také nalezena EDAXem měď, jejíž původ je neznámý. Slitina 42 dle EDAXu měla vyšší obsah Ag, což bylo způsobeno lokálním vyloučením stříbra v struktuře eutektika. Největší problém vznikl u slitiny 45, u které s největší pravděpodobností došlo k záměně vzorku se vzorkem systému Al – Sn – Zn. Makroanalýzy vykázaly větší rozdíly mezi navážkou a výsledky také u vzorku 46. Ve vzorcích 47 a 48 nebyl přítomen antimon díky mé nedostatečné soustředěnosti při navážkách. Tyto chyby ovlivnily globální hodnocení slitin a návrh vhodných kandidátů pro detailnější studium.

Z výše uvedené skutečnosti vyplynulo, že rozumných výsledků bylo dosaženo pouze u slitin devíti vzorků, a to č. 35 (Sn-Ag), 36 (Sn-Ag-Sb), 37, 38 a 40 (Sn-Ag-Zn), 41 (Sn-Ag-Cu), 42 (Bi-Ag-Cu), 44 (Sn-Ag-Al) a 49 (Sn-Cu-In).

Tato diplomová práce byla řešena v rámci mezinárodního projektu COST Action MP0602 s názvem „Advanced Solder Materials for High-Temperature Application” jako dílčí etapa projektu reg.č. OC08032 řešeného na Fakultě metalurgie a materiálového inženýrství VŠB – TU Ostrava s názvem „Teoretické a experimentální studium fázových rovnováh materiálů pájek pro vysokoteplotní aplikace“, kterou garantuje Prof. Ing. Jaromír Drápala, CSc.

Literatura

- [1] <http://www.sous.cz/soubory/esf1/download/rohs.pdf>
- [2] KOVAŘÍK, R; ČERNÝ, F. <http://www.kmm.zcu.cz/Benesova/Skriptasvarovani.doc>
- [3] <http://homen.vsb.cz/~hla80/2009Svarovani/2-19-93laser.pdf>
- [4] [online]. 2000 [cit. 2010-5-19]. <Http://www.kmm.zcu.cz/Benesova/Skriptasvarovani.doc>.
Dostupné z WWW: <<http://www.kmm.zcu.cz/Benesova/Skriptasvarovani.doc>>.
- [5] MASSALSKI, T.B., OKAMOTO, H. Binary Alloy Phase Diagrams. American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1996, Second Edition Plus Updates on CD-ROM..
- [6] ASM Handbook of ternary alloy phase diagrams. 1995, ASM international USA Ohio
- [7] <http://www.msiport.com/>
- [8] S. G. FRIES, H.L. LUKAS, S. KUANG and G. EFFENBERG, "Calculation of the Al-Zn-Sn Ternary System", in "User Aspects of PhaseDiagrams", F. Hayes ed., The Institute of Metals, London, 280-286 (1991) (Review, Equi. Diagram, Thermodyn.
- [9] D.V. PLUMBRIDGE, "On the Binary and Ternary Alloys of Aluminum, Zinc, Cadmium and Tin" (in German), Thesis, University of München, Germany (1911) (Experimental, Equi. Diagram, 23)
- [10] L. LOSANA and E. CAROZZI, "The Ternary Alloys of Aluminum-Zinc and Tin" (in Italian), Gazzetta Chimica Italiana, 53, 546-555 (1923)(Experimental, Equi. Diagram, 12)
- [11] S. PROWANS and M. BOHATYREWICZ, "The Al-Sn-Zn System" (in Polish), Arch. Hutn., 13, 217-233 (1968) (Experimental, Equi.Diagram, 25)
- [12] A.K. NAYAK, "Constitution of Ternary Al-Zn-Sn Alloys Determined by an Iso-Peribol Calorimeter", Trans. Indian Inst. Met., 28, 148-153(1975) (Experimental, Equi. Diagram, 24)
- [13] GALLAGHER, P. K. Handbook of thermal analysis and Calorimetry: principles and practise 2nd ed.. Elsevier, 2003, 691, ISBN 0-444-82085-X
- [14] KROUPA, A. – osobní sdělení, ÚFM AV ČR Brno, 2008